Série B
N° d'ordre :
15

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES PRIGENT

1re THÈSE. — PRÉPARATIONS, PROPRIÉTÉS, ÉTUDE SPECTRALE DES BROMURES ET OXYBROMURES D'URANIUM.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 juillet 1957 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN.... *Président.*
R. FREYMANN.....
R. ROHMER..... *Examinateurs,*
P. HAGENMULLER.

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

1957

Série B
N° d'ordre :
15

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES PRIGENT

1re THÈSE. – PRÉPARATIONS, PROPRIÉTÉS, ÉTUDE SPECTRALE DES BROMURES ET OXYBROMURES D'URANIUM.

2e THÈSE. – PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 juillet 1957 devant la Commission d'examen.

MM. A. CHRÉTIEN..... *Président.*
R. FREYMANN.... } *Examinateurs.*
R. ROHMER ..... }
P. HAGENMULLER. }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

597/62

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES

Doyen : M. SCHMITT

Assesseur : M. POISSON

Doyens Honoraires : MM. BOUZAT, MILON, TRÉHIN

Professeurs Honoraires : MM. BOUZAT, CONDUCHE, TRÉHIN, ROHMER

Professeurs	*Maîtres de Conférences*	
M. ANTOINE Mlle CHARPENTIER MM. VASILESCO MARTIN PAUC	Mlle LIBERMANN MM. BRILLOUET RAFFIN	Mathématiques
MM. FREYMANN SCHMITT RAVILLY	Mme COUTURE MM. VIGNERON LE BOT (Jean) BOULLOUD	Physique
MM. SALMON-LEGAGNEUR VENE LE MOAL DUNOYER	MM. LEVAS HAGENMULLER GRILLOT	Chimie
M. POISSON	MM. GODET RICHARD VAUGIEN	Zoologie
M. MILON	Mlle RENAUD	Géologie
MM. HAGENE DES ABBAYES	MM. VILLERET EYME	Botanique

Secrétaire : M. ROUSSEAU

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR R. ROHMER

Hommage de ma profonde gratitude

A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

A CELLE DE MON FRÈRE

Tombé au Champ d'Honneur
le 4 juin 1940

A MA FEMME

A MES ENFANTS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542723_0003

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Rennes, sous la direction de M. le Professeur Rohmer.

Mon Maître ne m'a épargné ni ses peines ni ses conseils judicieux. Par son dynamisme et sa cordialité il a su créer au Laboratoire de Chimie Minérale une atmosphère d'équipe particulièrement fructueuse pour le travail scientifique.

C'est un devoir et un plaisir pour moi de lui exprimer ici l'expression d'une très profonde gratitude.

Je me permets d'exprimer mes très respectueux remerciements à M. André Chrétien, Professeur à la Sorbonne qui m'a fait l'honneur d'accepter la Présidence de mon Jury de Thèse.

M. le Professeur Freymann avec qui j'ai fait mes premiers travaux scientifiques a bien voulu me donner toutes facilités pour effectuer les mesures d'absorption qui occupent une place importante dans ce travail. Qu'il soit assuré de toute ma reconnaissance pour les constants encouragements qu'il m'a toujours apportés.

M. Hagenmuller qui a remplacé M. Rohmer à la tête du Laboratoire de Chimie Minérale s'est intéressé à mon travail et m'a aidé avec beaucoup de dévouement à la rédaction de cette thèse. Je lui exprime mes plus vifs remerciements.

PRÉPARATIONS, PROPRIÉTÉS ET ÉTUDE SPECTRALE DES BROMURES ET OXYBROMURES D'URANIUM (*)

Par Jacques PRIGENT

SOMMAIRE

Introduction.

I. — Préparations antérieures des bromures et oxybromures d'uranium.

II. — Nouvelles préparations des bromures et oxybromures d'uranium.

A) Préparations préalables des oxydes utilisés.
B) Méthodes de dosage de l'uranium, du brome et de l'oxygène.
C) Préparation de l'oxybromure $UOBr_3$.
D) Préparation de l'oxybromure $UOBr_2$.
E) Préparation du tétrabromure UBr_4.
F) Préparation du pentabromure UBr_5.
G) Préparation du bromure d'uranyle.
H) Propriétés des bromures $UOBr_3$ et UBr_5.

III. — Spectres d'absorption dans le visible des bromures et oxybromures d'uranium.

A) Techniques utilisées.
B) Mesures.
C) Tableau comparatif des maxima d'absorption.
D) Conclusions.

IV. — Spectres d'absorption infra-rouge.

V. — Spectres de diffraction de rayons X.

Conclusions.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Rennes pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 12 juillet 1957 devant la Commission d'examen.

INTRODUCTION

On constate que les bromures et oxybromures d'uranium sont plus rares et moins connus que les fluorures et les chlorures. Ils sont, *a priori*, plus difficiles à obtenir ne serait-ce qu'à cause de la plus faible électronégativité du brome par rapport au fluor et au chlore ; on peut prévoir de plus que les bromures correspondant aux valences élevées de l'uranium, tels UBr_6 et UBr_5 seront beaucoup plus instables, s'ils existent, que les composés fluorés et chlorés UF_6, UCl_6, UF_5 et UCl_5 à cause de l'augmentation considérable du diamètre de l'halogène lorsqu'on substitue le brome au fluor et au chlore.

Nous avons d'abord essayé de résoudre le problème de la préparation des bromures et oxybromures d'uranium. On sait qu'on peut obtenir les bromures à partir du métal ou d'un oxyde. L'action directe du brome sur l'uranium est connue (1). Elle conduit au tétrabromure et au tribromure d'uranium, sans qu'il soit possible d'arriver au pentabromure (2).

Nous avons donc essayé de préparer les bromures et oxybromures à partir d'un oxyde d'uranium, beaucoup plus accessible que l'uranium métallique. Nous avions déjà entrepris en collaboration avec R. Rohmer (3) une étude systématique de la bromuration des oxydes en prenant comme oxyde type celui de magnésium et en faisant agir sur lui un certain nombre de corps ou mélanges de corps à la fois réducteurs et bromurants pour que le bilan thermodynamique de la réaction soit favorable, c'est-à-dire, que la variation d'énergie libre soit négative.

Nous avions le choix entre plusieurs réducteurs comme le carbone, le soufre, l'oxyde de carbone, le sulfure de carbone, le phosphore qu'on peut faire réagir en même temps que le brome, mais également la possibilité d'utiliser des combinaisons bromées comme CBr_4, C_2Br_6, $COBr_2$, S_2Br_2, PBr_5. L'étude systématique de la bromuration des oxydes fait ressortir quelques faits fondamentaux que nous résumons ici :

a) Les rendements de la bromuration dépendent peu de la variation d'énergie libre mise en jeu pendant la réaction ; ce ne sont pas du tout les réactions se faisant avec le plus grand dégagement de chaleur qui conduisent le plus facilement aux bromures, surtout lorsqu'on n'opère pas en vase clos (tube scellé) mais par passage d'un mélange gazeux sur un solide.

b) La température joue un rôle bien plus important que le bilan thermique ; on sait depuis longtemps que l'affinité du carbone et de l'oxyde de carbone pour l'oxygène se manifeste surtout à température élevée.

c) La nature des sous-produits qui se forment a une double importance. La réaction se fera d'une part d'autant plus facilement que

les sous-produits sont plus volatils et s'éliminent spontanément. Il peut arriver, d'autre part, qu'un sous-produit non volatil soit difficile à séparer du bromure formé : c'est ainsi qu'il se forme toujours de l'oxyde de phosphore à côté de l'oxybromure lorsqu'on utilise le tri ou le pentabromure de phosphore comme agent de bromuration.

d) La concentration des corps réagissants doit être aussi élevée que possible, surtout lorsqu'on se propose de transformer un solide. Ainsi le soufre, dans ces réactions de bromuration et de réduction, est un agent très supérieur à l'oxyde de carbone car il permet des réactions à plus basse température ; nous attribuons cette supériorité à la grande densité de la valeur de soufre : en effet, à 500° C par exemple, 12 mol/g d'oxyde de magnésium sont théoriquement réduites par une seule mol/g de soufre (soit S_6) mais exigent pour cette réduction 12 mol/g d'oxyde de carbone. Il est évident que dans les mêmes conditions expérimentales un bromurant liquide joindra à l'avantage d'un contact parfait, celui d'une concentration maximum.

Nous avons songé à utiliser les conclusions de notre étude sur la bromuration des oxydes en constatant que Katz et Rabinowitch (4) qui ont rassemblé les connaissances actuelles sur la chimie de l'uranium et publié les résultats nouveaux obtenus par les chercheurs de l'Energie Atomique Américaine, soulignent l'échec des essais de préparation des composés bromés de l'uranium pentavalent. Ils indiquent également les difficultés d'obtention des oxybromures UO_2Br_2 et $UOBr_2$.

Il fallait, *a priori*, essayer d'opérer à température aussi basse que possible avec un corps à la fois réducteur et bromurant particulièrement réactif. D'excellents résultats ont été obtenus avec le tétrabromure de carbone qui présente les avantages suivants : il réagit à l'état liquide (F = 92°5 et Eb = 185° C), donc à concentration maximum, sur certains oxydes d'uranium ; il donne du carbone et du brome à l'état « naissant » ; les sous-produits qui se forment — CO_2, CO, $COBr_2$ ou Br_2 — sont tous volatils dans ces conditions de température.

Nous avons également utilisé le bromure de carbonyle liquide qui paraît être un agent de bromuration encore plus puissant que le tétrabromure de carbone ; le bromure de carbonyle est toutefois d'emploi difficile : hygroscopique et toxique, sa température d'ébullition est relativement basse (Eb = 65°5 C).

Enfin, certains corps ont été obtenus en tubes scellés ce qui a permis d'opérer sous d'assez fortes pressions de l'ordre de 50 atmosphères.

Il faut souligner un point important : nous nous étions proposé, en premier lieu, de préparer des bromures correspondant aux valences élevées de l'uranium. Il était donc normal de partir, non pas des oxydes U_3O_8 ou UO_2, mais de l'oxyde d'uranium hexavalent UO_3, du reste préparé à basse température et particulièrement réactif.

Les composés bromés et oxybromés mis en évidence sont excessivement sensibles à l'air et à l'humidité. Même ceux qui sont connus sont

assez mal caractérisés. Nous avons pensé que la détermination de leurs spectres X de diffraction, de leurs spectres d'absorption dans le visible ou même dans l'infra-rouge présentait un intérêt certain, ne serait-ce que pour vérifier et confirmer leur existence et leur pureté.

Notre travail comporte donc deux parties essentielles :

d'une part, la préparation des bromures et oxybromures d'uranium par différentes méthodes et en particulier les essais de préparation à température relativement basse dans l'espoir d'isoler des bromures ou oxybromures qui se détruisent par élévation de température ;

d'autre part, après une étude des principales propriétés de ces corps et de leur stabilité, la caractérisation des bromures et oxybromures, connus et nouveaux, par leurs spectres de rayons X, leurs spectres dans le visible et parfois dans l'infra-rouge.

CHAPITRE PREMIER

Préparations antérieures des bromures et oxybromures d'uranium.

Le bromure UBr_3 ne se prépare pas directement à partir des oxydes mais par réduction du tétrabromure UBr_4 par l'hydrogène à 550° C (5). Cette méthode est sujette à caution car elle donne des bromures dans lesquels le rapport Br/U est toujours légèrement inférieur à 3 (6).

La synthèse directe (1) à partir du brome et de l'uranium métallique en quantités stœchiométriques ou l'action de HBr sur l'hydrure d'uranium (7) paraissent être de meilleurs procédés.

Le tribromure est un produit cristallin noir très hygroscopique. Il est très oxydable : sa solution aqueuse, d'abord rouge violacé, devient rapidement verte avec libération d'hydrogène provenant de la réduction de l'eau. Cette transformation n'est du reste pas instantanée comme l'ont montré R. Rohmer, R. Freymann et leurs collaborateurs (8).

Le tétrabromure UBr_4 se prépare par action des vapeurs de brome entraînées par un courant de gaz inerte sur un mélange intime de carbone pulvérulent, parfaitement sec, et d'un oxyde d'uranium chauffé à 900° C (9). Le tétrabromure sublimé se dépose dans les parties froides de l'appareil, à température inférieure à 600° C, mais il est impur et contient du tribromure. Un traitement à 600° C dans un courant de brome dilué dans l'azote donne des vapeurs de tétrabromure UBr_4 pur recueillies par condensation (10).

Cette méthode au carbone reste, d'après Katz (4), la seule méthode

pratique pour convertir un oxyde quelconque d'uranium en tétrabromure ; les autres procédés (bromuration par le bromure de soufre (11), par le mélange brome et sulfure de carbone (12), etc.) ne présentent aucun avantage ou bien ils exigent la préparation préalable du métal.

Le tétrabromure est une substance cristalline, de coloration brun noir, très hygroscopique et oxydable dès 140° C. La solution aqueuse est verte par suite de la formation d'ions U^{4+} ; elle est relativement stable.

L'oxybromure $UOBr_2$ est de préparation assez récente (13). Il s'obtient par bromuration à 600° C de l'oxysulfure $U_3O_2S_4$ résultant lui-même de l'action du sulfure de carbone sur l'oxyde UO_2 à 900° C. Les réactions seraient les suivantes :

$$3UO_2 + 2CS_2 \rightarrow U_3O_2S_4 + 2CO_2$$
$$U_3O_2S_4 + 6Br_2 \rightarrow 2UOBr_2 + UBr_4 + 2Br_2S_2.$$

Au cours de la seconde réaction, le tétrabromure et le bromure de soufre distillent. L'oxybromure d'uranium tétravalent subsiste seul. Il est stable jusqu'à 800° C, température à laquelle il se décompose en oxyde et tétrabromure :

$$2UOBr_2 \rightarrow UO_2 + UBr_4.$$

L'oxybromure $UOBr_2$ se présente sous forme d'aiguilles de couleur jaune verdâtre, hygroscopiques, moins toutefois que les autres bromures et oxybromures d'uranium.

Comme le précédent, le bromure d'uranyle UO_2Br_2 n'est préparé de façon valable que depuis peu (14). Le tétrabromure UBr_4 est oxydé à 150° C par l'oxygène. Le procédé ne permet pas d'obtenir un composé de titre supérieur à 96 p. 100. Le brome est sans action sur l'oxyde UO_2, à l'encontre du chlore ; il est probable que la température de décomposition du bromure d'uranyle est inférieure au seuil réactionnel de la combinaison $Br_2 + UO_2$, tout au moins sous la pression atmosphérique.

Le bromure UO_2Br_2 est brun rouge, très hygroscopique. Il se décompose facilement dès 250° C. Sa formation au cours de la réaction du brome sur un mélange d'oxyde UO_2 et de carbone à 900° C est donc impossible ; Von Unruh (15) a probablement confondu UO_2Br_2 avec $UOBr_2$.

Les essais de synthèse du pentabromure d'uranium UBr_5 par action du brome sur le tétrabromure UBr_4 n'ont jamais abouti (2). On n'a pas non plus trouvé de traces de bromure d'uranium pentavalent ou hexavalent lors des préparations de UBr_4, comme on aurait pu le supposer par analogie avec la préparation du tétrachlorure UCl_4.

Tous les composés précédents ont tendance à perdre du brome en présence d'oxygène, avec formation de UO_2Br_2, dès que la température

dépasse 150° C. Les préparations exigent donc pratiquement une atmosphère sèche et inerte : on peut se contenter d'azote rigoureusement purifié dans les cas où n'intervient pas l'uranium métallique.

Les bromures et oxybromures sont aussi hygroscopiques : les manipulations à l'issue des préparations doivent être extrêmement rapides ou exigent l'emploi du caisson étanche. Enfin, ces composés doivent être gardés dans des récipients parfaitement clos, par exemple des tubes scellés.

CHAPITRE II

Nouvelles préparations des bromures et oxybromures d'uranium.

Pour les raisons indiquées plus haut nous avons essentiellement opéré par action du tétrabromure de carbone sur l'oxyde UO_3. Les réactions s'effectuaient en phase liquide.

Dans ces conditions CBr_4 est pratiquement sans action sur UO_2.

L'inconvénient de U_3O_8 est double :

1) réactions incomplètes : une partie de l'oxyde n'est pas transformée ;

2) température réactionnelle trop élevée, voisine du point d'ébullition du tétrabromure à pression ordinaire, alors qu'*a priori* on peut avoir intérêt à préparer des composés de degré d'oxydation élevé à température aussi basse que possible.

Après réaction à 180° C, l'expérience nous a montré que 50 p. 100 seulement de l'oxyde mis en œuvre étaient transformés en bromure UBr_4. A température inférieure à 165° C aucune réaction ne se produit.

L'oxyde UO_3 est beaucoup plus réactif que les précédents. Il donne des réactions complètes et il est utilisable à température plus basse.

A. — Préparation préalable des oxydes utilisés.

Le produit de départ est le nitrate d'uranyle hexahydraté ; nous avons vérifié sa pureté de deux façons : par calcination à l'état d'oxyde U_3O_8, d'une part, et par précipitation de la solution par l'ammoniaque, d'autre part ; l'uranate d'ammonium obtenu est ensuite calciné à l'état d'oxyde U_3O_8

Ainsi, 0,3830 g de nitrate conduisent à 0,2136 g d'oxyde U_3O_8 (théorique : 0,2141 g) ; ceci indique, en tenant compte de la précision du

dosage (0,1 p. 100), une teneur en impureté d'environ 0,15 p. 100 pour ce composé ; il s'agit probablement de faibles quantités d'eau car le nitrate est légèrement hygroscopique.

Cette pureté est du reste très suffisante pour la préparation de nos oxydes.

1) **Préparation du peroxyde d'uranium hydraté** UO_4, nH_2O **et de l'oxyde** UO_3. — Le peroxyde UO_4, nH_2O est précipité à partir d'une solution de nitrate d'uranyle à 10 p. 100 par addition d'eau oxygénée à 10 volumes, en milieu nitrique. Pour que la précipitation soit totale le *p*H doit être voisin de 2,5 (16). Le précipité jaunâtre de peroxyde est lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition des ions NO_3^-, puis il est séché à 100° C et broyé. Il est alors introduit dans un tube de verre et progressivement chauffé jusqu'à 400° C dans un courant d'oxygène de façon à éviter une éventuelle décomposition en U_3O_8. Dans ces conditions le peroxyde perd la presque totalité de son eau d'hydratation et une partie de son oxygène : on aboutit à l'oxyde UO_3 légèrement hydraté.

La préparation s'achève par traitement à 350° C sous vide (10^{-1} mm de mercure).

L'oxyde orangé UO_3 ainsi préparé a été analysé par calcination à 750° C, température à laquelle il est entièrement transformé en oxyde U_3O_8. L'analyse donne un léger excès d'oxygène : 101 p. 100 du poids théorique.

2) **Préparation de l'oxyde** U_3O_8. — La calcination à l'air de l'oxyde UO_3 à 700° C conduit à l'oxyde U_3O_8 (17), seul oxyde stable à cette température ; il ne fixe pas d'oxygène au refroidissement à l'air.

3) **Préparation de l'oxyde** UO_2. — UO_2 est obtenu par réduction de U_3O_8 à 900° C au moyen d'hydrogène (18). Ce gaz doit être préalablement purifié : il est d'abord désoxygéné par passage lent sur des copeaux de cuivre portés à 800° C, ce traitement thermique décomposant du reste les produits sulfurés, azotés et arséniés qu'il peut contenir comme impureté : l'hydrogène passe ensuite dans des colonnes de potasse solide et d'anhydride phosphorique.

L'eau produite au cours de la réduction de l'oxyde U_3O_8 est absorbée à la sortie de l'appareil dans l'anhydride phosphorique.

L'oxyde UO_2 ne doit être extrait du four qu'après refroidissement à température ambiante pour éviter une réoxydation partielle déjà possible à 100° C.

La réduction n'est jamais complète au cours d'une seule expérience et il faut la recommencer à plusieurs reprises en broyant le produit

entre chaque opération. On suit les progrès de la réduction par dosage d'oxygène.

En définitive, on a préparé un oxyde brun clair UO_2 dont la formule exacte est très voisine de UO_2 (101 p. 100 de la quantité théorique d'oxygène).

Il était indispensable d'effectuer ces préparations avec le plus grand soin, les oxydes obtenus étant destinés à servir de matières premières à nos synthèses.

B. — **Méthodes de dosage.**

Les bromures et oxybromures d'uranium étudiés sont tous solubles dans l'eau. Leur dissolution s'accompagne en général d'une forte élévation de température. Il en résulte une légère décomposition qui occasionne une perte d'acide bromhydrique.

Pour l'éviter, nous avons eu recours au procédé suivant : le produit à analyser est isolé dans un tube scellé et pesé. Après amorçage d'une fente par le procédé « à la perle », le tube est introduit avec précaution dans un récipient de verre à paroi épaisse bouché à l'émeri et contenant de l'eau et des morceaux de glace. Le récipient étant fermé le tube scellé est rompu par agitation brusque. Le produit mis en contact avec l'eau glacée s'y dissout ; l'acide bromhydrique qui s'est éventuellement échappé passe totalement en solution.

Le poids de substance dissoute est donné par différence de poids du tube à plein et à vide. Les différents dosages sont effectués sur des parties aliquotes de solution.

1) **Dosage de l'uranium.** — Celui-ci s'effectue, après oxydation à l'acide nitrique à chaud, par précipitation sous forme d'uranate d'ammonium à l'aide d'une solution normale d'ammoniaque, en présence d'un excès d'ions ammonium.

On fait floculer par ébullition. Il est d'ailleurs prudent d'opérer avec des solutions suffisamment concentrées.

Le précipité d'uranate d'ammonium est filtré et lavé à l'aide d'une solution de chlorure d'ammonium à 10 p. 100. On vérifie que le filtrat après addition d'acide acétique ne précipite pas au ferrocyanure de potassium. On calcine d'abord modérément puis progressivement jusqu'à 750° C de façon à obtenir l'oxyde U_3O_8.

2) **Dosage du brome.** — Une prise d'essai est traitée par l'eau oxygénée à 10 volumes, en milieu faiblement sulfurique, de façon à faire passer l'uranium à l'état d'ion uranyle. On s'abstient de recourir à l'acide nitrique qui peut provoquer un départ d'acide bromhydrique.

La solution est additionnée de nitrate d'argent à froid ; le précipité de bromure d'argent est rassemblé par ébullition. Il est pesé après séchage à l'étuve à 130° C.

3) **Dosage de l'oxygène des oxybromures.** — Le dosage de l'oxygène des oxybromures par simple différence de poids est théoriquement possible. Il est toutefois parfaitement illusoire surtout pour les produits qui ne sont pas obtenus avec une extrême pureté : par exemple dans le poids moléculaire de 492,9 g du composé de formule $UOBr_3$ l'oxygène ne représente que 16 g, soit environ 3,2 p. 100. Dans les cas les plus défavorables les erreurs inhérentes aux différents dosages et la présence d'impuretés mènent à une erreur globale qui peut être de cet ordre. Le dosage de l'oxygène par différence ne saurait donc convenir de façon générale : il faudra soit s'appuyer sur la détermination du degré d'oxydation, soit recourir à une méthode directe de mesure.

a) Détermination du degré d'oxydation de l'uranium. — Connaissant le nombre d'atomes liés à un atome d'uranium, le degré d'oxydation indiquera de façon immédiate le nombre d'atomes d'oxygène.

Le principe de cette détermination est un dosage oxydimétrique par une solution ferrique (19) ; ce choix est imposé par la présence d'ions Br^- qui se transformeraient en brome élémentaire sous l'effet d'oxydants plus énergiques, tels que les ions permanganiques.

La solution titrante est une solution d'alun de fer et d'ammonium N 20 ; un volume déterminé de la solution de sel d'uranium, contenu dans un bécher, est préalablement additionné d'acide sulfurique et de sulfocyanure d'ammonium et porté à 45° C. On effectue l'addition graduelle de la solution ferrique le plus rapidement possible pour éviter une réoxydation à l'air du sel ferreux obtenu. Le terme du dosage est indiqué par l'apparition de la coloration rouge due au sulfocyanure ferrique.

L'oxydation par les ions Fe^{3+} mène à des ions UO_2^{2+} :

$$2Fe^{3+} + U^{4+} + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + UO_2^{2+} + 4H^+,$$

d'où une évaluation suffisamment précise et valable dans tous les cas du degré d'oxydation de l'uranium dans la solution titrée.

Les méthodes d'analyse chimique ne permettent pas de distinguer la valence V d'un mixte comprenant l'uranium tétravalent et hexavalent en proportions équimoléculaires. Pour dissiper l'équivoque il sera indispensable d'effectuer des identifications de phase à l'état solide (spectres d'absorption visible ou infra-rouge, spectres de diffraction X).

b) Décomposition thermique. — La décomposition de l'oxybromure $UOBr_2$ à 800° C (4) suivant la réaction :

$$2UOBr_2 \rightarrow UO_2 + UBr_4$$

constitue une méthode de détermination de son titre en oxygène par simple pesée de l'oxyde UO_2 formé puisque à cette température le bromure UBr_4 se sublime.

La même méthode est applicable à $UOBr_3$ qui au-delà de 300° C est décomposé en $UOBr_2$ et en brome.

Pour le bromure d'uranyle une pyrolyse de 8 heures à 350° C (20) selon la réaction :

$$UO_2Br_2 \rightarrow UO_2 + Br_2$$

permet un dosage immédiat de l'oxygène.

c) Dosage de l'oxyde de carbone dégagé lors de la préparation. — L'action du tétrabomure de carbone sur un oxyde d'uranium donne une quantité d'oxyde de carbone proportionnelle à la quantité d'oxygène perdu par l'oxyde. Ainsi la suite de réactions :

$$2UO_3 + 4CBr_4 \rightarrow 4COBr_2 + 2UOBr_3 + Br_2$$
$$COBr_2 \rightarrow CO + Br_2$$

permet une détermination de l'oxygène soustrait à l'oxyde UO_3 ; on en déduit par différence la teneur en oxygène du composé $UOBr_3$.

Dans la pratique l'oxyde de carbone est dosé par oxydation à l'anhydride iodique :

$$5CO + I_2O_5 \rightarrow I_2 + 5CO_2.$$

Nous déterminons à la fois l'iode, après solubilisation dans l'iodure de potassium, par la solution de thiosulfate N/10 et l'anhydride carbonique par pesée après absorption dans la potasse.

La méthode est rendue possible par la relative stabilité de l'oxyde UO_3 qui ne se décompose que vers 400° C pour fournir de l'oxygène.

Nos préparations ont eu recours systématiquement à ces trois méthodes de dosage ; leur recoupement sera une assurance fondamentale quant à la composition des produits obtenus.

C. — Préparation de l'oxybromure $UOBr_3$.

Le tétrabromure de carbone réagit dès 110° C sur l'oxyde UO_3 avec formation de $UOBr_3$, solide (21) et de bromure de carbonyle, gazeux (Eb. 65° C), partiellement dissocié en brome et en oxyde de carbone :

$$2UO_3 + 4CBr_4 \rightarrow 2UOBr_3 + 4COBr_2 + Br_2.$$

Etant donnée la sensibilité à l'humidité et à l'oxygène des composés participant à la réaction ($UOBr_3$ et $COBr_2$), nous opérons dans un appareil étanche en verre ne comportant que des soudures et des rodages et constamment parcouru par un courant d'azote sec, désoxygéné sur cuivre à 800° C.

Le dosage de l'oxyde de carbone total formé nécessite une décomposition complète du bromure de carbonyle : elle est obtenue par traitement à 600° C ; il se forme du brome qui est retenu à l'état solide dans un piège à — 30° C ; l'oxyde de carbone séparé est entraîné par le courant d'azote dans un analyseur où il est oxydé par l'anhydride iodique sec à 140° C.

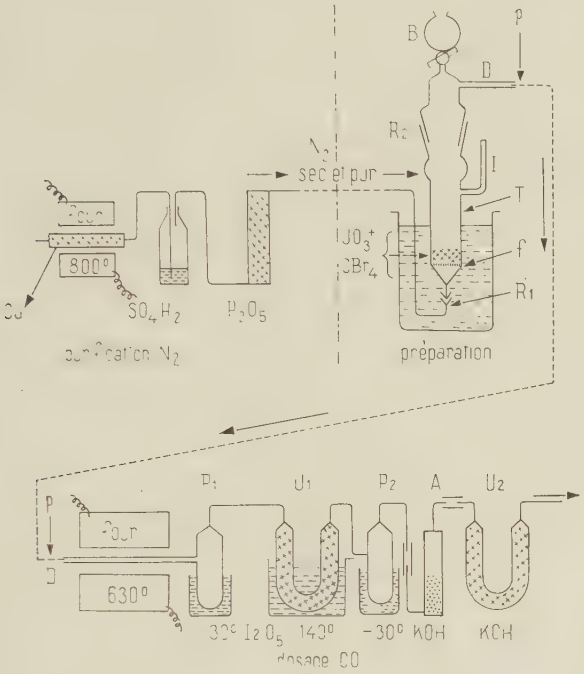

Fig. 1.

L'appareil utilisé (fig. 1) est formé de plusieurs parties :

1° Le tube laboratoire T dans lequel se produit la réaction est placé verticalement. Il comporte un filtre en verre fritté (tube d'Ahlin) : la plaque *f* est destinée à supporter le mélange réactionnel. A la partie inférieure du tube T un rodage R_1 permet l'arrivée d'azote. Le haut du tube communique avec une ampoule à brome B par l'intermédiaire d'un rodage R_2.

En cours de réaction le tube laboratoire plonge dans un bain d'huile maintenu à 110° C.

2° Le tube D dans lequel se fait la décomposition du bromure de carbonyle est soudé latéralement au tube laboratoire T, entre le rodage R_2

et l'ampoule B. Il est suivi d'un piège P_1 refroidi à — 30° C et destiné à retenir le brome.

3° Une série de tubes en U et d'absorbeurs en vue du dosage de l'oxyde de carbone. Ce sont dans l'ordre :

U_1, qui contient l'anhydride iodique chauffé à 140° C ;
P_2, un piège refroidi à — 30° C où l'iode obtenu est récupéré ;
A, un absorbeur à gaz contenant une solution de potasse qui fixe le gaz carbonique ;
U_2, un témoin à potasse solide.

L'appareil se termine par un laveur à acide sulfurique qui sert de débimètre.

L'action du tétrabromure CBr_4 sur l'oxyde UO_3 n'est pas immédiate et il s'écoule environ 10 minutes avant le début de la réaction.

Un courant d'azote ascendant empêche le tétrabromure liquide de traverser le verre fritté. Il favorise par ailleurs la réaction grâce à un effet d'agitation ; il entraîne les produits gazeux formés.

La bromuration dure 50 minutes environ pour un poids d'oxyde de 0,500 g ; son terme est indiqué par la cessation du dégagement d'iode dans le tube U_1.

Après refroidissement du tube-laboratoire, on coupe en *p* le tube latéral D par lequel on fait maintenant passer le courant d'azote.

Le tétrabromure résiduel est extrait du mélange réactionnel à l'aide d'un solvant inerte vis-à-vis de $UOBr_3$. Nous avons choisi soit le tétrachlorure de carbone, soit le sulfure de carbone, anhydres.

Le solvant est introduit par l'ampoule B et vient dissoudre le tétrabromure CBr_4 mélangé avec $UOBr_3$ sur la plaque de verre fritté *f*. On exerce une surpression d'azote et la solution obtenue traverse la plaque filtrante ; on opère ainsi à plusieurs reprises jusqu'à élimination totale du tétrabromure.

Le produit n'est pas immédiatement isolé parce qu'imprégné d'un excès de solvant ; celui-ci est évaporé sous vide.

On obtient ainsi une poudre brun noir foncé ; elle est amenée dans un petit tube latéral I dans lequel elle est isolée au chalumeau, en atmosphère d'azote sec.

Analyse du produit. — Soit P le poids du produit obtenu, P_1 et P_2 les poids de brome et d'uranium correspondants et Br/U le rapport atomique de ces éléments.

Le tableau I*a* donne en outre le degré d'oxydation *n* de l'uranium évalué par dosage au sel ferrique ; le nombre de molécules d'oxyde de carbone rapporté à 1 UO_3 traité, évalué tant par rapport à l'iode dégagé que pour la quantité de CO_2 formée.

Tableau I*a* ($UOBr_3$)

P	P_1	P_2	Br/U	*n*	CO
0,958	0,4704	0,4524	2,88	—	2,0
1,0170	0,5043	0,4983	3,015	—	2,06
—	0,116	0,113	3,13	4,94	2,1
0,2346	0,1125	0,1123	2,99	5,0	2,06

Le rapport Br/U pour les quatre expériences est remarquablement constant ; il est en effet égal à $2,99 \pm 0,05$. Le dosage aux sels ferriques indique un degré d'oxydation égal à $5 \pm 0,03$. Il en résulte, sans conteste, la présence d'un atome d'oxygène pour chaque atome d'uranium, proportion que les deux dosages d'oxyde de carbone permettent d'ailleurs de vérifier avec précision.

La formule du composé obtenu est donc : $UOBr_3$.

Pureté du composé. — Le tableau I*b* donne le poids P prélevé, le poids P_3 d'oxygène qui lui correspond dans la proportion de 3,2 p. 100, le poids P′ qui est la somme des poids $P_1 + P_2 + P_3$; enfin la différence $P - P'$ est rapportée à 100 g du composé.

La pureté du composé obtenu est donc, en tenant compte des erreurs inhérentes aux pesées et aux dosages, d'environ 99 p. 100.

En définitive le nouvel oxybromure d'uranium préparé répond à la formule $UOBr_3$, à moins que ce produit ne soit un mixte des composés UO_2Br_2 et UBr_4 en proportion équimoléculaire. Une étude spectrale ultérieure répondra à cette objection.

Tableau I*b*

P	P_3	P′	P — P′
0,9580	0,0306	0,9534	— 0,5
1,0170	0,0325	1,0351	+ 1,7
0,2346	0,0075	0,2323	— 1

D. — **Préparation de $UOBr_2$ par thermolyse de $UOBr_3$** (23).

L'oxybromure $UOBr_3$ n'est pas stable ; il se décompose dès 200° C avec perte de brome en donnant $UOBr_2$ solide. La dissociation est totale à 300° C :

$$2UOBr_3 \rightarrow Br_2 + 2UOBr_2.$$

L'oxybromure $UOBr_2$ reste stable en atmosphère inerte au delà de 600° C (4).

L'étude de la dissociation de l'oxybromure en fonction de la température exige une détermination constante du brome dégagé au cours du traitement thermique.

La difficulté est de faire passer $UOBr_3$ qui s'hydrolyse rapidement à l'air humide de son ampoule scellée dans un tube à pyrolyse. Même lorsque la manipulation est effectuée avec rapidité, une légère décomposition du produit — avec dégagement d'acide bromhydrique — ne saurait être évitée. Nous avons donc jugé utile d'effectuer la décomposition thermique de $UOBr_3$ dans le tube même dans lequel il avait été préparé.

La pyrolyse s'effectue sous courant d'azote de façon à entraîner les vapeurs de brome formées.

A la sortie du tube un long capillaire communique avec un absorbeur destiné au dosage du brome et contenant une solution d'iodure de potassium : celle-ci ne donne pas de pression partielle de vapeur d'eau dans le tube à décomposition thermique par suite de la circulation constante d'azote dans le capillaire. Une décomposition de l'oxybromure par la vapeur d'eau n'est donc pas à redouter.

L'iode formé par absorption du brome dans la solution d'iodure est titré au fur et à mesure de sa formation au moyen de thiosulfate N/10, d'où une possibilité de suivre l'évolution de la décomposition avec la température.

Nous avons déterminé la quantité totale de brome dégagé au cours d'une seconde expérience sur une nouvelle masse d'oxybromure $UOBr_3$. Le brome est fixé cette fois-ci dans une solution ammoniacale. Lorsque celle-ci est chauffée à l'ébullition les ions hypobromites formés se décomposent en ions bromures qu'on précipite en milieu nitrique par le nitrate d'argent.

L'expérience indique un léger dégagement de brome à partir de 200° C environ ; celui-ci devient plus rapide à 280° C ; par mesure de précaution on laisse la température atteindre 300° C et on l'y maintient jusqu'à cessation du départ de brome. La température est progressivement amenée à 600° C sans qu'aucun symptôme d'une nouvelle décomposition n'apparaisse.

Le dosage du brome tant par la méthode à l'iodure que par absorption ammoniacale indique un dégagement total de brome correspondant à un atome Br par molécule d'oxybromure pyrolysé. La précision est de 3 p. 100 pour le premier dosage et de 1 p. 100 pour le second par rapport à la perte calculée.

On peut se demander si $UOBr_3$ ne subit pas par pyrolyse une perte d'oxygène qui échapperait à nos mesures. L'analyse du pyrolysat montre qu'il n'en est rien. Elle est effectuée après refroidissement en atmosphère d'azote.

Le produit est dissous dans l'eau ; la dissolution n'est ni très rapide ni très exothermique. Les dosages du brome et de l'uranium donnent un rapport Br/U égal à $2{,}05 \pm 0{,}05$, ainsi qu'il était à prévoir. Le degré d'oxydation est égal à 4.

Ces résultats écartent la possibilité d'un composé comme UBr_2 ou UO_2Br_2 et dénotent la présence d'un seul atome d'oxygène par atome d'uranium.

Le composé a donc pour formule : $UOBr_2$.

Nous avons du reste vérifié un certain nombre de propriétés déjà signalées de cet oxybromure.

Il est stable à 600° C en atmosphère inerte. Il est réduit lentement par l'hydrogène entre 300° et 400° C. Le produit de cette réduction, du reste équilibrée, que N. W. Grégory (22) suppose être UOBr, n'a pas pu être identifié.

La solution aqueuse d'oxybromure $UOBr_2$ est verte ; au bout de quelques heures elle laisse déposer un léger précipité noir.

La thermolyse de l'oxybromure $UOBr_3$ constitue une nouvelle méthode de préparation de l'oxybromure $UOBr_2$. Elle apporte une simplification très notable par rapport à la méthode à l'oxysulfure proposée par J. Powell (13) qui était la seule connue jusqu'ici.

E. — Préparation du tétrabromure UBr_4 (23).

Par action du tétrabromure de carbone sur l'oxyde UO_3 on obtient à 165° C non plus l'oxybromure $UOBr_3$ mais le tétrabromure d'uranium :

$$UO_3 + 3CBr_4 \rightarrow UBr_4 + 3COBr_2 + Br_2.$$

Il n'est pas sans intérêt de constater qu'à des températures aussi voisines que 110° et 165° C les mêmes constituants de départ puissent conduire à des composés aussi différents que $UOBr_3$ et UBr_4.

Nous avons pu vérifier que l'oxybromure $UOBr_3$ traité par CBr_4 à 165° C se transforme en bromure UBr_4, ce qui permet de déduire que la préparation de UBr_4 s'effectue avec formation intermédiaire de $UOBr_3$.

1) **Action de CBr_4 sur UO_3 à 165° C.** — La méthode de préparation de $UOBr_3$ a été entièrement reprise ; la température seule diffère. La réaction est toutefois beaucoup plus rapide et, au départ, même brutale.

L'élimination du tétrabromure de carbone en excès s'effectue également au moyen du tétrachlorure de carbone ou du sulfure de carbone qui sont sans effet sur le bromure UBr_4.

Le composé obtenu est une poudre brune dont la mise en solution

aqueuse dégage une grande quantité de chaleur ; la solution est verte, couleur caractéristique de l'ion U^{4+}.

L'analyse de cette solution donne un rapport Br/U égal à $4 \pm 0{,}08$. Le degré d'oxydation, déterminé par titrage aux sels ferriques, est égal à 4 ; ceci démontre l'absence d'oxygène dans la formule du composé obtenu qui est UBr_4.

2) **Traitement thermique.** — Dans le but de purifier le bromure UBr_4 ainsi préparé et aussi de le différencier de $UOBr_3$, nous l'avons soumis à une thermolyse à température croissante en atmosphère d'azote.

On n'observe aucun départ de brome à 300° C contrairement à ce qui se passait pour $UOBr_3$. A 600° C, par contre, on remarque l'apparition de cristaux bruns sur les parois du tube où se fait le traitement et où la température est notablement inférieure à 600° C ; il s'agit de la sublimation du bromure UBr_4 qui peut être totale pourvu que l'opération se poursuive suffisamment longtemps. Rappelons qu'à la même température, l'oxybromure $UOBr_2$ qui provient de la décomposition de l'oxybromure $UOBr_3$ à 300° C est stable ; cette différence de comportement caractérise donc deux produits bien distincts, malgré la proximité des températures de préparation et l'identité des réactifs de départ.

Le tétrabromure ainsi sublimé est beaucoup plus pur comme le montre l'analyse ; le rapport Br/U est très proche de $4 : 4 \pm 0{,}015$. Une nouvelle sublimation dans la vapeur de brome donnerait un tétrabromure d'uranium encore plus pur (10).

3) **Action de CBr_4 sur $UOBr_3$ à 165° C.** — Dans un premier temps on prépare l'oxybromure $UOBr_3$ à 110° C ; on le laisse dans l'appareil en présence d'un excès de tétrabromure de carbone.

Dans un deuxième temps on porte la température à 165° C et l'on constate que le tétrabromure de carbone réagit sur l'oxybromure $UOBr_3$ suivant la réaction :

$$2UOBr_3 + 2CBr_4 \rightarrow 2UBr_4 + 2COBr_2 + Br_2.$$

Le bromure de carbonyle qui se forme est partiellement dissocié et on achève sa décomposition à 600° C ; l'oxyde de carbone obtenu est dosé.

La transformation de $UOBr_3$ en UBr_4 n'est du reste pas totale. En effet, d'une part, la quantité d'oxyde de carbone formée est inférieure à celle qui correspondrait à une conversion complète. D'autre part, un poids déterminé du solide pulvérulent obtenu est dissous dans l'eau ; la solution verte est analysée : le rapport Br/U est égal à 3,83 et le degré d'oxydation est voisin de 4,2.

Ces résultats analytiques concordent parfaitement si on admet une transformation incomplète de l'oxybromure $UOBr_3$ en bromure UBr_4, avec un rendement de l'ordre de 83 p. 100.

On peut en déduire que la formation du tétrabromure d'uranium à partir de l'oxyde UO_3 se fait par l'intermédiaire de l'oxybromure d'uranium pentavalent. Mais alors que l'opération en deux stades — préparation de $UOBr_3$ à 110° C puis transformation de celui-ci en UBr_4 — est longue et incomplète, la réaction effectuée en un seul temps à 165° C est beaucoup plus rapide et pratiquement totale.

F. — Préparation du pentabromure d'uranium.

La préparation des dérivés $UOBr_3$ et UBr_4 s'effectue à pression ordinaire et sous courant d'azote. Dans ces conditions les sous-produits gazeux (bromure de carbonyle, oxyde de carbone et brome) sont entraînés et ne peuvent intervenir dans les réactions de formation.

La formation de brome dans les deux réactions :

$$2UO_3 + 4CBr_4 \rightarrow 4COBr_2 + 2UOBr_3 + Br_2$$
$$UO_3 + 3CBr_4 \rightarrow 3COBr_2 + \underline{UBr_4 + Br_2}$$

pouvait laisser supposer que celui-ci provenait de la décomposition d'un bromure d'uranium de valence supérieure. En travaillant sous pression, pratiquement en tube scellé, nous avions, d'une part, l'avantage d'entraver la dissociation de ce dérivé éventuel et, d'autre part, de faire intervenir le bromure de carbonyle liquide, particulièrement réactif à la fois comme réducteur et comme bromurant. Par ailleurs, le brome susceptible de se former reste liquide et sa vapeur se trouve à pression élevée.

1) **Par le tétrabromure de carbone** (24). — L'oxyde UO_3 et le tétrabromure de carbone en poudre sont introduits dans un tube à essai de verre Pyrex à paroi très épaisse (dit : « tube à niveau ») ; après fusion du tétrabromure le tube est placé verticalement dans un bain d'eau et de glace et fermé au chalumeau ; ce refroidissement empêche l'altération des produits au moment du scellement qui doit être effectué de telle sorte que le volume gazeux soit réduit au minimum.

Le tube scellé est introduit dans une gaine de protection en acier à bouchon fileté, et couché horizontalement dans un four électrique tubulaire. La température est élevée progressivement.

L'ouverture du tube scellé, en raison de la pression élevée qui y règne, doit être effectuée avec d'extrêmes précautions. Il faut d'abord refroidir lentement la gaine jusqu'à température ordinaire ; le tube est alors extrait, plongé dans l'air liquide et réintroduit rapidement dans

la gaine de protection où il est calé. L'ouverture est obtenue par chauffage progressif de son extrémité jusqu'à ramollissement du verre ; la surpression qui règne encore dans le tube malgré la très basse température à laquelle il a été porté suffit d'ailleurs à provoquer une ouverture extrêmement brutale avec formation d'un petit orifice. Des vapeurs toxiques s'échappent (CO et $COBr_2$) et après retour à la température ambiante le tube est coupé et le produit obtenu extrait.

Le mélange solide-liquide est projeté rapidement sur la plaque de verre fritté d'un tube à filtration, parcouru par un courant d'azote sec, et séparé. Le solide est lavé au tétrachlorure de carbone puis séché sous vide.

Il s'agit d'une poudre de couleur brun noir foncé soluble dans l'eau ; la solution jaune-vert obtenue est soumise à l'analyse chimique.

Le tableau II donne la durée et la température des différents essais effectués et les résultats analytiques correspondants : le rapport Br/U, le degré d'oxydation n de l'uranium, la différence $P - P'$ rapportée à 100 g de produit (P est le poids de substance prélevé pour analyse et P' la somme des poids correspondants P_1 et P_2 de brome et d'uranium déduits des dosages).

Le produit obtenu correspond à la formule : UBr_5. La pureté de ce composé sera discutée plus loin.

Nous avons vu qu'à pression ordinaire UBr_4 se formait par l'intermédiaire de $UOBr_3$; $UOBr_3$ se préparait à 110° C et UBr_4 ne se for-

Tableau II (UBr_5 : première méthode).

Temps (heures)	$t°$ C	Br/U	n	P — P'
2	185	4,17	5,2	—
2	145	4,24	4,3	—
2	128	4,99	5,04	3
15	109	4,9	4,92	1,3
15	108	5,1	5,05	2

mait qu'à température plus forte. D'après le principe de Le Chatelier les pressions élevées, loin de favoriser l'apparition de UBr_4, tendent au contraire à stabiliser $UOBr_3$ en entravant le dégagement de $COBr_2$ et de brome gazeux :

$$2UOBr_3 + 2CBr_4 \rightarrow 2UBr_4 + 2COBr_2 + Br_2.$$

UBr_4 ne semble donc pas être un intermédiaire dans la formation de UBr_5 dans le domaine de température (110°-130° C) auquel nous opérons en tube scellé.

UBr_5 prend plus probablement naissance à partir de $UOBr_3$ selon la réaction :

$$2UO_3 + 4CBr_4 \rightarrow 4COBr_2 + 2UOBr_3 + Br_2$$
$$UOBr_3 + COBr_2 \rightarrow UBr_5 + CO_2.$$

2) **Par le bromure de carbonyle** (24). — Si l'on admet que la formation de UBr_5 à partir de UO_3 en tube scellé entre 110° et 130° C est due à l'action du bromure de carbonyle, il en résulte que celui-ci est un agent de substitution du brome à l'oxygène plus efficace encore que le tétrabromure de carbone.

Il semblait donc indiqué de faire agir $COBr_2$ sur UO_3 dans des conditions de pression et de température voisines. L'étude de cette réaction devait nous permettre à la fois de confirmer notre hypothèse sur le rôle de $COBr_2$ dans la préparation de UBr_5 par le tétrabromure de carbone et de mettre au point un second procédé de préparation.

Nous préparons le bromure de carbonyle selon la méthode de Von Bartal (25), qui fait réagir l'acide sulfurique concentré sur le tétrabromure de carbone à 160° C. Le bromure de carbonyle, partiellement dissocié, distille à cette température en même temps que du brome. Celui-ci est fixé sur du mercure ; une nouvelle distillation donne un produit pur. Le rendement de la préparation est de 50 p. 100.

L'appareil utilisé est schématisé sur la figure 2. L'action de l'acide

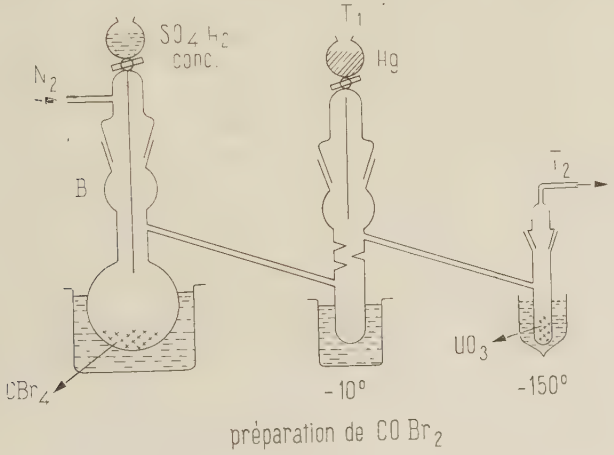

Fig. 2.

sulfurique sur CBr_4 s'effectue dans un ballon B. Un ajutage latéral permet une purge préalable à l'azote sec destinée à éliminer l'air humide. Un tube à purification T_1, dans le haut duquel le mercure est

introduit, sert à la seconde distillation. Le bromure de carbonyle est recueilli dans un tube T_2 très épais (tube « à niveau »), contenant à l'avance l'oxyde UO_3, et qui, fermé à sa partie supérieure après refroidissement dans l'air liquide, constituera le tube scellé.

Le solide obtenu est isolé avec les précautions indiquées plus haut. Les résultats de l'analyse chimique se résument dans le tableau III qui confirme la formation du pentabromure UBr_5.

La réaction peut s'écrire :

$$2UO_3 + 6COBr_2 \rightarrow 2UBr_5 + 6CO_2 + Br_2.$$

Tableau III (UBr_5 : deuxième méthode).

Temps (heures)	$t°$ C	Br/U	n	P — P′
15	103	3,1	—	—
20	108	4,93	5,05	1,5
2	126	4,88	4,9	1

3) **Comparaison des deux méthodes précédentes.** — La première méthode fait appel indirectement au bromure de carbonyle formé par action du tétrabromure de carbone sur l'oxyde UO_3 ; la quantité de bromure de carbonyle ainsi obtenue est limitée au double de la quantité théorique nécessaire à la transformation de l'oxybromure $UOBr_3$ en pentabromure d'uranium comme le montrent les réactions correspondantes. Aussi, pour empêcher au maximum la dissociation du bromure de carbonyle au fur et à mesure de sa formation, doit-on opérer dans des tubes scellés de volume intérieur minimum, tout en restant compatible avec une fermeture pratique des tubes. Nous avons en effet constaté que le rendement en pentabromure d'uranium diminue lorsque la condition précédente n'est pas respectée.

La seconde méthode utilise directement le bromure de carbonyle : on peut ainsi disposer d'un excès de réactif par rapport à la quantité d'oxyde UO_3 traité ; aussi la condition du volume minimum a-t-elle ici une influence moindre sur les rendements en bromure UBr_5.

Les procédés au tétrabromure de carbone et au bromure de carbonyle sont par contre parfaitement comparables en ce qui concerne les conditions expérimentales du rendement optimum : ce sont, comme le montrent les tableaux II et III, soit une température de 127° C et une durée de 2 heures, soit une température de 108° C et une durée de 15 heures ; les essais à des températures supérieures à 140° C, pour le premier procédé, et inférieures légèrement à 108° C (103° C), pour la seconde méthode, ont donné des rendements en pentabromure d'uranium faibles ou nuls.

L'une et l'autre méthode conduisent à des produits de pureté comparable.

4) **Pureté du pentabromure d'uranium préparé.** — Si l'on tient compte uniquement des différences P — P' figurant dans les tableaux II et III, la pureté du bromure UBr_5 préparé paraît être de 98 p. 100. Mais le rapport Br U est presque toujours inférieur à 5 et en moyenne un peu supérieur à 4,9, ce qui indique une proportion de pentabromure UBr_5 exprimée en poids un peu supérieure à 90 p. 100, l'impureté majeure étant constituée par du tétrabromure UBr_4 comme le laisse supposer la faible stabilité thermique du pentabromure d'uranium.

5) **Traitement thermique du pentabromure d'uranium.** — Le pentabromure d'uranium se décompose par élévation de température en brome et tétrabromure d'uranium. Nous opérons cette décomposition à température croissante dans le tube à filtration où le pentabromure a été isolé après préparation et nous dosons le brome entraîné par un courant d'azote au fur et à mesure de sa formation. Les premières traces de brome apparaissent dès 95° C et la décomposition est totale à 200° C ; à 600° C du tétrabromure d'uranium se sublime et vient se déposer dans les parties froides de l'appareil. Le tube à pyrolyse ne contient plus alors aucun produit.

Le départ de brome se fait dans les proportions d'un atome de brome pour un atome d'uranium ; l'équation chimique qui traduit la décomposition du bromure UBr_5 est donc :

$$2UBr_5 \rightarrow 2UBr_4 + Br_2.$$

Cette réaction ne serait pas réversible : les essais de synthèse de UBr_5, par action du brome sur UBr_4, effectués par Biltz et Müller (2) n'ont conduit à aucun résultat.

La faible stabilité thermique du pentabromure d'uranium, aux températures exigées pour sa préparation explique qu'il soit nécessaire d'opérer sous pression et que, malgré cette précaution, on puisse difficilement préparer un produit exempt de tétrabromure UBr_4.

G. — Préparation du bromure d'uranyle.

1) **Par synthèse.** — La synthèse du chlorure d'uranyle UO_2Cl_2 vers 600° C par action du chlore sur l'oxyde UO_2 à pression atmosphérique (26) permettait d'espérer un procédé analogue pour le bromure UO_2Br_2.

Mais les essais effectués entre 100° C et 1 000° C avec des vapeurs de brome entraînées par un courant d'azote sec sur l'oxyde UO_2 préparé

par réduction de U_3O_8 par l'hydrogène à 900° C ne nous ont donné aucun résultat. Le travail de R. W. Nottorf (20) montre que le bromure d'uranyle est totalement dissocié à 350° C ce qui explique partiellement l'échec de nos essais de synthèse.

Afin d'utiliser au maximum la réactivité du brome nous avons substitué à cette méthode à pression ordinaire un procédé en tube scellé permettant l'emploi de cet halogène à l'état liquide (23) à des températures supérieures à son point d'ébullition.

Le brome est préalablement séché sur l'anhydride phosphorique ; il est utilisé en excès.

Le tube contenant le mélange de brome et d'oxyde UO_2 est porté à 230° C, soit à une pression de 45 atmosphères, pendant 48 heures. Après ouverture, on sépare l'excès de brome du solide obtenu par filtration sous azote et traitement au sulfure de carbone ; on sèche sous vide. On obtient une poudre brun clair presque entièrement soluble dans l'eau : la solution jaune clair présente les caractères des sels d'uranyle ; en particulier, elle n'est pas oxydable par les sels ferriques.

L'analyse chimique indique un rapport Br/U égal à $2 \pm 0{,}02$ et permet d'attribuer à l'uranium le degré d'oxydation 6.

La fraction soluble répond donc bien à la formule : UO_2Br_2.

L'insoluble — correspond à 5 p. 100 environ de la poudre retirée du tube scellé — représente une faible quantité d'oxyde UO_2 non attaqué et vraisemblablement enrobé par le bromure d'uranyle formé.

2) **A partir de l'oxybromure** $UOBr_3$. — Les oxydes d'uranium présentent, à valence égale, une stabilité supérieure à celle des bromures. Il en résulte que l'oxygène, à température suffisamment élevée, tend à se substituer au brome dans les bromures et les oxybromures pour donner les oxydes, surtout U_3O_8.

Ainsi, l'action d'un excès d'oxygène sur $UOBr_3$, à haute température, entraîne la formation de l'oxyde U_3O_8. On pouvait se demander si une action plus ménagée de l'oxygène ne permettait pas de s'arrêter à un composé intermédiaire, plus oxygéné que $UOBr_3$, mais moins bromuré.

L'oxybromure $UOBr_3$ a donc été traité (23) par l'oxygène sec à température progressivement croissante. Un dégagement de brome se manifeste vers 145° C ; la température est alors maintenue stationnaire jusqu'à cessation du départ de brome.

Après refroidissement sous oxygène, le produit est traité par l'eau : 1,5 p. 100 est insoluble (probablement U_3O_8) ; la solution présente les caractères analytiques des ions UO_2^{++} ; 0,5 p. 100 de l'uranium total est à l'état d'ion d'uranium tétravalent. Ce qui prouve la présence dans le solide de 1 p. 100 d'oxybromure $UOBr_3$ non oxydé.

L'analyse chimique de la solution permet de conclure à la formation de UO_2Br_2. Ce résultat est confirmé par un dosage de brome dégagé au

cours de la réaction. Celui-ci est recueilli dans une solution d'iodure de potassium et l'iode libéré titré au thiosulfate.

Les résultats analytiques sont les suivants :

a) par action de l'oxygène à 145° C : 1 $UOBr_3$ perd 1 Br à 2 p. 100 près ;

b) dans la solution on trouve un rapport $Br/U = 2 \pm 0{,}02$ et un degré d'oxydation $n = 5{,}9 \pm 0{,}01$.

La pureté du bromure d'uranyle obtenu par cette méthode est de 97,5 p. 100.

L'oxydation ménagée de $UOBr_3$ par l'oxygène conduit donc à la réaction :

$$2UOBr_3 + O_2 \rightarrow 2UO_2Br_2 + Br_2.$$

Cette deuxième méthode est peut-être moins commode que la précédente car elle exige la préparation préalable de $UOBr_3$. Elle semble toutefois présenter l'avantage de donner un produit plus pur.

H. — Propriétés de $UOBr_3$ et UBr_5.

1) **Oxybromure** $UOBr_3$ — L'oxybromure $UOBr_3$ est un solide pulvérulent brun noir foncé.

Il est excessivement sensible à l'air humide : dès qu'il est sorti du tube où on le conserve il se transforme presque instantanément en bromure d'uranyle avec départ de fumées blanches (HBr hydraté) ; la poudre d'abord brun noir jaunit par oxydation, puis fixe l'eau.

a) *Stabilité :* l'oxybromure $UOBr_3$ est instable thermiquement, en atmosphère inerte, à partir de 200° C ; la décomposition complète n'a lieu que si la température est maintenue à 280°-300° C et conduit à l'oxybromure $UOBr_2$.

b) *Oxydabilité :* l'oxybromure UOB_3 est oxydable par l'oxygène à partir de 140° C pour donner le bromure d'uranyle ; il y a concurremment perte de brome et fixation d'oxygène ; à température plus élevée l'oxydation conduit à l'oxyde U_3O_8.

c) *Solubilité :* il est pratiquement insoluble dans le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone. Par contre, comme le chlorure d'uranium pentavalent, il est soluble dans l'eau, en donnant une solution jaune-vert, mais cette dissolution est accompagnée d'une dismutation de l'ion U(V) en ion UO_2^{++} et en ion d'uranium tétravalent ; il est aussi soluble dans l'alcool absolu et l'acétone ; ce composé une fois solubilisé ne peut être récupéré du solvant par évaporation car les solutions deviennent sirupeuses par concentration et il est à présumer que $UOBr_3$ leur est combiné.

2) **Bromure** UBr_5. — Le pentabromure d'uranium est une poudre de couleur brune très foncée.

Il est également extrêmement hygroscopique et ne peut voir l'air humide même pendant quelques secondes sans être décomposé par oxydation et fixation d'eau.

a) *Stabilité :* le pentabromure d'uranium est instable thermiquement dès 95° C ; mais les tubes scellés dans lesquels le produit a été isolé depuis environ 1 mois, contiennent des vapeurs de brome qui montrent qu'une lente décomposition s'est produite dès la température ordinaire.

b) *Oxydabilité :* ce composé comme UBr_4 et aussi comme l'oxybromure $UOBr_3$ est facilement oxydable avec perte de brome ; les produits de l'oxydation n'ont pas été étudiés.

c) *Solubilité :* il est très soluble dans l'eau et conduit à une solution jaune-vert qui contient un mélange des ions d'U(IV) et d'U(VI) par suite de la dismutation de l'ion d'U(V) ; il ne peut non plus être récupéré de cette solution par évaporation ; insoluble dans le tétrachlorure de carbone, il est soluble dans l'alcool absolu et dans l'acétone.

CHAPITRE III

Spectre d'absorption dans le visible des bromures et oxybromures d'uranium.

Nous avons étudié les spectres d'absorption des différents bromures et oxybromures d'uranium, dans un domaine spectral s'étendant de 5 000 à 7 000 Å environ (27). Seul le spectre du tétrabromure était déjà connu (28) (29). La méthode utilisée, absorption par réflexion, permet une étude pratique de ces composés hygroscopiques, en tube scellé et à basse température.

D'intéressantes conclusions chimiques peuvent être tirées de ces caractérisations spectrales, grâce aux connaissances théoriques et expérimentales que l'on possède maintenant sur ces spectres d'absorption typiques de certaines combinaisons de l'uranium, des autres actinides (30) et des lanthanides (31).

Beaucoup de composés solides ou solvatés des éléments de ces deux familles présentent effectivement des spectres d'absorption caractéristiques, constitués par des groupes de bandes nombreuses et étroites, dont la finesse augmente encore quand la température diminue.

L'existence de tels spectres est liée (32) à la présence, sur une couche

interne non saturée, d'électrons f protégés des influences extérieures par les électrons des couches périphériques.

Pour les ions libres l'origine de ces spectres peut être attribuée à des transitions entre l'état fondamental et les états excités relatifs à une même configuration électronique de la sous-couche f. Ces états énergétiques proviennent des diverses interactions possibles entre plusieurs de ces électrons. On peut en déduire, en particulier, que les configurations à un seul électron f (et *a fortiori* sans électron f) ne peuvent donner lieu à aucun spectre d'absorption de ce type.

Dans les cristaux les niveaux d'énergie précédents se multiplient, par effet Stark, par suite de l'action du champ électrique créé par les charges localisées dans le réseau cristallin : les bandes d'absorption seront plus nombreuses que pour les ions libres ; leur nombre et leur position dépendront, entre autres, de la symétrie du réseau, de la nature et de la localisation des charges électriques.

Cette théorie est du reste confirmée par l'expérience : ainsi les ions d'uranium (III) et (IV) dans les solutions aqueuses (33) (34) comme les halogénures d'U(III) et d'U(IV) (28) (29) présentent ces spectres caractéristiques. La structure des ions d'après Seaborg (30) serait en effet (en représentant entre parenthèses le nombre des électrons des couches internes) :

$$\text{U(III)} : (78),\ 5f^3,\ 6s^2,\ 6p^6$$
$$\text{U(IV)} : (78),\ 5f^2,\ 6s^2,\ 6p^6.$$

Par contre l'ion UO_2^+ (35) et le pentachlorure UCl_5 (29) dérivent de la configuration :

$$\text{U(V)} : (78),\ 5f,\ 6s^2,\ 6p^6.$$

Ils ne présentent effectivement aucun spectre d'absorption dans le domaine de longueur d'onde précité. Il en est de même pour les sels d'uranyle dont les spectres d'absorption dans le visible, du reste situés au-dessous de 5 000 Å (36), ont une origine différente.

De ces données générales il est possible de tirer quelques conclusions utiles.

1) Les composés qui dérivent de cations de valence différente et d'un même anion ont des spectres différents : les chlorures UCl_3, UCl_4 et UCl_5 par exemple.

2) Les composés qui dérivent d'un même cation et d'anions différents ont des spectres différents : les halogénures d'U(IV), UF_4, UCl_4 et UBr_4 par exemple.

3) Les différentes formes cristallines allotropiques conduisent à des spectres différents : par exemple deux des variétés du fluorure double Na_2UF_6 (37).

Réciproquement si deux échantillons provenant de différentes méthodes de préparation conduisent à des spectres identiques, on doit se trouver en présence du même composé sous la même forme cristalline.

A. — Techniques utilisées.

On peut obtenir les spectres d'absorption par deux méthodes :

a) Absorption par *transmission :* l'échantillon est éclairé par une source émettant un spectre continu de longueurs d'onde. La lumière traverse le composé à étudier puis elle est concentrée sur la fente du spectrographe.

b) Absorption par *réflexion :* la lumière incidente subit une réflexion sur la substance puis elle est concentrée sur la fente du spectrographe.

La méthode par transmission, grâce à un choix convenable des lampes et des plaques photographiques, permet d'explorer un domaine assez vaste qui s'étend de l'ultra-violet au proche infra-rouge ; les clichés obtenus n'offrent qu'un faible fond continu.

Cependant cette méthode présente de grandes difficultés techniques lors de l'examen de produits hygroscopiques et pour les études à très basse température.

La seconde méthode donne des clichés qui présentent un fond continu dû aux réflexions parasites. Elle est de plus limitée par une forte absorption générale au-dessous de 5 000 Å.

Elle permet toutefois une étude commode des produits hygroscopiques qu'il n'est pas nécessaire d'extraire des tubes scellés dans lesquels ils ont été introduits après préparation. Il est facile d'autre part d'opérer à basse température en vase de Dewar non argenté, dans l'azote liquide par exemple.

C'est la raison pour laquelle nous avons adopté la méthode d'absorption par réflexion.

Il était prudent toutefois de mettre en parallèle les résultats donnés par les deux méthodes ; cette comparaison a été réalisée par K. M. Sancier et S. Freed (38) dans le cas du tétrachlorure d'uranium. Les auteurs, opérant par transmission, trouvent des bandes d'absorption identiques à celles obtenues par R. Rohmer, M. et R. Freymann et leurs collaborateurs (29) qui utilisaient la réflexion.

Dans le domaine étudié la méthode d'absorption par réflexion permet une caractérisation complète.

1) **Description du montage** (Le montage est schématisé fig. 3). — Une lampe à filament de tungstène envoie un faisceau lumineux concentré par une lentille L_1 sur le tube scellé porte-échantillon I placé verticalement dans un vase de Dewar non argenté contenant de l'azote

liquide ; le faisceau réfléchi est focalisé sur la fente du spectrographe par l'intermédiaire d'une lentille L_2 ; les axes du faisceau incident et du faisceau réfléchi sont horizontaux et forment entre eux un angle de 45° environ.

Le réglage consiste à déplacer convenablement le tube I et les lentilles pour obtenir une image nette et lumineuse de l'échantillon sur la fente du spectrographe; on parfait le réglage en observant le contraste de l'image obtenue sur verre dépoli, ce qui se fait en éliminant au maximum les réflexions parasites.

Le spectre est alors photographié ; nos temps de pose varient de 15 à 60 minutes suivant la qualité des contrastes. Le spectre de bandes est encadré par deux spectres de l'arc au fer.

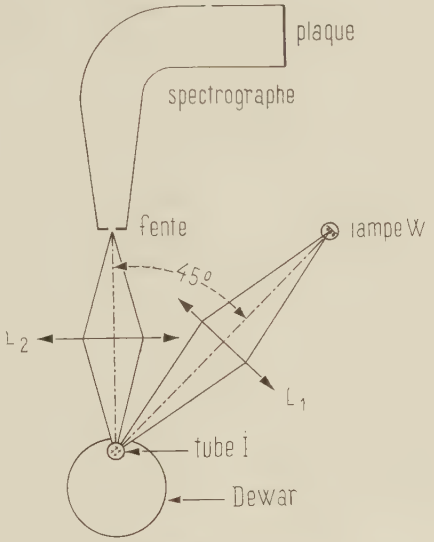

Fig. 3.

2) **Méthode de repérage.** — Pour le repérage des maxima d'absorption nous utilisons un densitomètre sur lequel nous enregistrons d'une part le spectre de bandes étudié et d'autre part, l'un des spectres de raies de l'arc au fer. Des repères à la lame de rasoir sont tracés sur le cliché parallèlement aux raies ; ils coupent le spectre de bandes et permettent ainsi de déterminer, par superposition des enregistrements, les positions des maxima d'absorption.

Pour connaître la précision que l'on peut attendre des méthodes utilisées, nous avons photographié le spectre d'une lampe à vapeur de mercure (basse pression) et comparé les positions des raies à celles de l'arc au fer. Le résultat nous a montré que l'on obtenait une précision supérieure à l'angström.

Le repérage des maxima des bandes d'absorption pourrait être un peu moins précis. Nous avons toutefois constaté qu'en enregistrant à plusieurs reprises le même cliché l'erreur est de l'ordre de l'angström.

3) **Appareil utilisé.** — Le spectrographe est un Huet, type BII à deux prismes (dispersion 13 Å par millimètre à 4 100 Å) ; l'objectif très

lumineux convient bien à ce genre d'étude, car il est ouvert à F/4,7. Nous utilisons des plaques Panchro 2 000 anti-halo de Guilleminot. Nous employons un microdensitomètre Vassy de Kodak, doué d'un pouvoir séparateur du reste supérieur à celui du spectrographe.

4) **Spectres d'absorption.** — Nous avons établi à la température de l'azote liquide les spectres, inconnus jusqu'ici, de UBr_3, $UOBr_2$, $UOBr_3$ et UBr_5 et repris celui de UBr_4 (29).

Toutes les fois qu'un même composé était susceptible de deux préparations à partir des oxydes, celles-ci ont été effectuées et les spectres comparés. Nous avons ainsi étudié :

UBr_4, préparé par la méthode d'Hermann (9) et par celle que nous proposons (chap. II, E) ;

UBr_3, obtenu par la méthode d'Alibegoff (5) ;

$UOBr_2$, provenant d'une part des réactions mises au point par J. Powell (13) et d'autre part de la décomposition de $UOBr_3$ (chap. II, D) ;

$UOBr_3$ et UBr_5, préparés par nos méthodes (chap. II, C et F).

Pour chaque échantillon on fait varier :

— les temps de pose entre 15 minutes et 1 heure,

— l'ouverture de la fente du spectrographe qui doit être la plus faible possible tout en restant compatible avec un temps de pose convenable,

— la position de l'échantillon, c'est-à-dire le choix du point d'incidence du faisceau concentré par la lentille L_1.

En général c'est cette dernière variable qui influe le plus sur la qualité et la reproductibilité des spectres : elle produit sur les positions des maxima d'absorption des décalages, dont la valeur est quelquefois supérieure aux erreurs de repérage et au plus de 5 Å. Ils s'expliquent par l'anisotropie des cristaux étudiés ainsi que l'ont remarqué Sancier et Freed (38) dans l'étude du spectre d'UCl_4.

Nous avons constaté que certains maxima de faible intensité peuvent ne pas apparaître pour certaines incidences lumineuses sans que la cause puisse être attribuée à un contraste insuffisant du cliché qui proviendrait d'une pose trop courte ou d'une position défectueuse de l'échantillon. On aurait pu envisager d'attribuer cette disparition à la présence d'impuretés susceptibles de donner des spectres propres recouvrant partiellement le spectre fondamental. Cette hypothèse nous semble devoir être rejetée dans le cas du bromure bisublimé dans la vapeur de brome entraînée par un courant d'azote. Le produit ainsi obtenu est très pur ; des maxima secondaires sont toutefois visibles sur certains clichés, sans apparaître sur d'autres. On peut donc être tenté d'attribuer ces faibles écarts aux variations des conditions de mesures et en

particulier aux divers passages de la lumière à travers les couches plus ou moins éparses.

Nos spectres ne tiennent compte en tout cas que des maxima d'absorptions qui apparaissent sous toutes les incidences lumineuses ; l'ensemble des bandes indiquées pour chaque composé est, en fait, très largement suffisant pour permettre une caractérisation.

B. — Mesures.

Les mesures ont été effectuées à la température de l'azote liquide.

1) **Étude du bromure** UBr_4. — *a*) Méthode de préparation d'Hermann par action de la vapeur de brome sur un mélange d'oxyde U_3O_8 et de carbone porté à 900° C. suivie d'une sublimation du tétrabromure à 600° C. Les plaquettes minces de tétrabromure ont un pouvoir réflecteur élevé. Le produit est isolé dans le tube en verre où il a été sublimé.

b) Méthode personnelle par action du tétrabromure de carbone sur l'oxyde UO_3 à 165° C. On obtient une poudre brune microcristalline, peu réfléchissante ; ce composé, au contraire du précédent, n'a pas été soumis à purification par sublimation, le spectre obtenu dénotant un produit suffisamment pur pour que cette opération s'avère inutile.

Les deux spectres provenant du bromure UBr_4 préparé par les méthodes (*a*) et (*b*) sont en effet identiques quant aux positions et aux intensités relatives des minima et des maxima d'absorption pourvu que ceux-ci soient marquants ou isolés. La première préparation donne des spectres plus contrastés que la seconde ainsi qu'il était à prévoir ; ce phénomène doit être attribué à la différence de granulométrie.

Le tableau IV représente les principaux maxima d'absorption du bromure UBr_4, obtenu par la méthode (*a*) ; il comprend les valeurs moyennes des longueurs d'onde en Å, avec les écarts observés et les nombres d'onde en cm^{-1}. Une troisième colonne donne l'intensité et la largeur des bandes d'absorption. Les bandes principales du tétrabromure d'uranium préparé par la méthode (*b*) sont marquées d'un astérisque dans la deuxième colonne.

2) **Étude de l'oxybromure** $UOBr_2$. — *a*) Méthode de préparation de J. Powell par action du brome sur l'oxysulfure $U_3O_2S_4$, suivie d'un traitement à 600° C.

b) Notre propre méthode par décomposition de l'oxybromure $UOBr_3$ à 300° C.

Les deux spectres sont encore identiques. Cependant le premier spectre est ici encore plus contrasté que le second pour la même raison

de granulométrie. La première préparation donne en effet des cristaux bien visibles et la seconde une poudre microscristalline.

Les intensités des maxima d'absorption sont nettement plus faibles que celles du tétrabromure UBr_4 ; le spectre moins contrasté ne permet pas un repérage aussi rigoureusement exact d'où une imprécision légèrement plus élevée sur les positions des bandes ; cette variation était toujours de l'ordre de $\pm 2{,}5$ Å et en conséquence nous ne l'avons pas indiquée.

Le tableau V donne les principaux maxima en longueur d'onde (Å) et en nombre d'onde (cm^{-1}) de l'oxybromure $UOBr_2$ obtenu par le procédé *a*). Les maxima de $UOBr_2$ préparé par la méthode *b*) sont marqués d'un astérisque.

Tableau IV (UBr_4)

(Å)	(cm^{-1})	I
6 509 ± 1	15 363	Is
6 502 ± 1	15 379 *	
6 446 ± 2	15 513 *	ms
6 406 ± 2	15 610	
6 359 ± 1	15 725	fs
6 316 ± 2	15 832 *	Is
6 270 ± 2	15 948	fs
6 034 ± 2	16 572 *	Is
5 993 ± 3	16 686	md
5 789 ± 2	17 274 *	fs
5 669 ± 1	17 639	ms
5 590 ± 2	17 889 *	Id
5 563 ± 1	17 975	

Tableau V ($UOBr_2$)

(Å)	(cm^{-1})	I
6 313	15 840	fd
6 303	15 865 *	f
6 275	15 936	fd
6 263	15 967	f
6 238	16 031 *	fs
6 187	16 163 *	fd
5 913	16 912 *	md
5 907	16 929	fd
5 867	17 044	f
5 842	17 117 *	ms
5 730	17 452	fd

3) **Étude du bromure** UBr_3. — Nous avons eu recours à une méthode de préparation identique avec deux variantes :

a) Réduction par l'hydrogène à 550° C d'un tétrabromure pur obtenu selon le procédé d'Hermann et purification du tribromure par traitement sous hydrogène à 600° C, pour séparer le tétrabromure qui éventuellement n'aurait pas été réduit.

b) Réduction identique mais effectuée sur un tétrabromure obtenu par notre propre méthode ; le tribromure comme le tétrabromure n'ont pas été purifiés par traitement à 600° C.

Le premier produit se présente en cristaux noirs bien réfléchissants ; le second, brun foncé, est microcristallin. Les deux spectres sont identiques mais celui qui provient du premier procédé est ici encore plus contrasté. Les résultats sont condensés dans le tableau VI.

Tableau VI (UBr_3)

(Å)	(cm^{-1})	I
6 603 ± 2	15 144	ms
6 586 ± 1	15 183	
6 543 ± 2	15 283 *	Is
6 390 ± 1	15 649 *	ms
6 138 ± 2	16 291	md
6 047 ± 1	16 537 *	ms
5 978 ± 2	16 728	fs
5 950 ± 1	16 806 *	Is
5 945 ± 2	16 820	
5 901 ± 2	16 946	md
5 806 ± 1	17 223 *	ms
5 798 ± 2	17 247	
5 728 ± 1	17 458 *	Id
5 283 ± 0	18 928	
5 242 ± 1	19 076	md

4) **Étude de l'oxybromure** $UOBr_3$. — Il a été préparé par notre méthode au tétrabromure de carbone. Nous n'avons observé aucun spectre ni au cours des réglages sur verre dépoli, ni sur les différents clichés obtenus même pour de longs temps de pose et des positions variables du tube porte-échantillon. L'oxybromure d'uranium pentavalent ne possède donc pas de spectre d'absorption dans cette région spectrale.

5) **Étude du bromure** UBr_5. — Il est préparé par notre méthode au tétrabromure de carbone. Ici encore aucun spectre caractéristique de UBr_5 n'est observé; toutefois un spectre faible de UBr_4 est reconnu par simple superposition des clichés de UBr_4 et UBr_5; ceci ne saurait nous étonner, car l'impureté majeure de UBr_5 de par son instabilité est UBr_4. Nous en déduisons que le bromure UBr_5 ne possède pas de bandes d'absorption propres dans la région spectrale étudiée.

C. — Tableau comparatif des maxima d'absorption.

Certaines bandes peuvent se retrouver fortuitement aux mêmes positions pour des composés différents; ce ne peut être le cas que si la différence des longueurs d'ondes est inférieure à 5 Å. On constate qu'il en est ainsi pour :

5 728 Å de UBr_3 et 5 730 Å de $UOBr_2$
6 316 Å de UBr_4 et 6 313 Å de $UOBr_2$

ces bandes en nombre très limité ne correspondent jamais aux maxima les plus intenses. Elles ne sauraient être dues à des impuretés mais à une simple coïncidence due au grand nombre de bandes obtenues pour les divers composés, dans un domaine spectral assez limité.

Le tableau VII condense les résultats.

Tableau VII

UBr_4	UBr_3	$UOBr_2$
	6 603	
	6 586	
	6 543	
6 509		
6 502		
6 446		
6 406		
	6 390	
6 359		
6 316		
		6 313
		6 303
		6 275
6 270		
		6 263
		6 238
		6 187
	6 138	
	6 047	
6 034		
5 993		
	5 978	
	5 950	
	5 945	
		5 913
		5 907
	5 901	
		5 867
		5 842
	5 806	
	5 798	
5 789		
		5 730
	5 728	
5 669		
5 590		
5 563		
	5 283	
	5 242	

D. — Conclusion.

Nous avons pris les spectres d'absorption, entre 5 000 et 7 000 Å, des composés UBr_3 et $UOBr_2$; ces spectres n'avaient pas encore été étudiés et seul celui de UBr_4 était connu dans la série des bromures et oxybromures d'uranium.

Nous avons constaté, d'autre part, que ni UBr_5 ni $UOBr_3$ ne possèdent de bande d'absorption dans le même domaine spectral.

Ces caractérisations sont importantes car elles permettent de compléter et de renforcer les conclusions de l'analyse chimique.

Les solides étudiés sont en effet très hygroscopiques et facilement oxydables et la méthode physique employée permet leur étude directement dans les tubes scellés où ils ont été préparés.

Aussi ces mesures offrent plus de garanties que les résultats de l'analyse chimique des solutions aqueuses, à laquelle peuvent être faites certaines objections :

a) Les composés peuvent subir des transformations pendant leur transfert ou au cours des dissolutions ; c'est ainsi que le bromure UBr_3 subit une rapide oxydation en solution avec dégagement d'hydrogène ; de même le bromure comme l'oxybromure d'uranium pentavalent donnent en solution des ions d'U(IV) et d'U(VI) sans que l'on puisse conclure si les solides étaient effectivement des mélanges où si l'ion d'U(V) n'a pas subi une dismutation immédiate selon le schéma :

$$2U(V) \rightarrow U(IV) + U(VI).$$

b) L'analyse pondérale distingue difficilement des composés de formules aussi voisines que UBr_3 et $UOBr_3$.

Notre étude spectrale permet de répondre, au moins partiellement, à ces diverses objections :

1° L'absence de spectre caractéristique pour UBr_5 et surtout pour $UOBr_3$ tend à prouver que ces composés dérivent bien du degré d'oxydation V de l'uranium.

2° L'oxybromure $UOBr_3$ n'est pas un mixte comportant des composés bromés ou oxybromés de l'U(III) ou (IV).

3° L'oxybromure $UOBr_3$ est bien un composé distinct de UBr_3 malgré la faible différence des proportions pondérales.

4° L'oxybromure $UOBr_2$ n'est pas un mixte de UBr_4 et UO_2 comme peut le laisser croire sa décomposition à 800° C :

$$2UOBr_2 \rightarrow UO_2 + UBr_4.$$

5° L'identité des spectres de UBr_4 pris sur des échantillons qui proviennent de la méthode au carbone, d'une part, et, d'autre part, de notre procédé au tétrabromure de carbone, permet de valider celui-ci.

6° Il en est de même pour notre méthode de préparation de $UOBr_2$ par décomposition de $UOBr_3$, comparée à celle qui utilise la bromuration de l'oxysulfure $U_3O_2S_4$: l'identité des deux spectres valide la méthode que nous proposons.

On peut cependant encore objecter que l'on n'a pas démontré que l'oxybromure $UOBr_2$ n'est pas un mixte qui contiendrait entre autres du bromure d'uranyle ; on peut aussi regretter de ne pas avoir de caractérisation physique de $UOBr_3$ et UBr_5. Nous aurons recours maintenant aux méthodes d'absorption infra-rouge et de diffraction de rayons X.

CHAPITRE IV

Spectres d'absorption infra-rouge.

Les sels d'uranyle sont caractérisés dans l'infra-rouge par des bandes d'absorption situées à 860 et 930 cm^{-1} (39) (40) ; elles correspondent à certaines fréquences de vibration de l'ion UO_2^{++}. Les oxydes d'uranium possèdent également dans l'infra-rouge des fréquences caractéristiques (40) (41).

Il nous a paru intéressant de montrer que l'oxybromure $UOBr_2$, malgré la présence d'un groupement U — O dans la formule, ne présentait pas ces fréquences de 860 et 930 cm^{-1} mais d'autres fréquences caractéristiques de ce groupement ou de cet oxybromure.

Nous avons eu recours, pour cette étude à deux techniques différentes.

1) Dans le domaine compris entre 6 et 15 microns, le prisme du spectrophotomètre infra-rouge était en chlorure de sodium ainsi que les lames entre lesquelles est intercalée la substance ; celle-ci doit être préalablement broyée et tamisée ; ce qui s'effectue sous atmosphère d'azote sec, dans le caisson étanche.

2) De 15 à 25 microns, le prisme était en bromure de cæsium mais, pour des raisons techniques, l'oxybromure était isolé dans du bromure de potassium : 10 à 20 mg de produit sont broyés avec 1 g de KBr parfaitement sec ; l'opération se fait encore dans le caisson étanche ; la poudre est ensuite pastillée sous vide.

Nos mesures ont mis en évidence que l'oxybromure $UOBr_2$ ne possède aucune bande d'absorption dans le domaine qui s'étend de 6 à 15 microns ; par contre entre 15 et 25 microns nous avons observé une bande intense assez large, dont le maximum est situé à 500 cm^{-1} ; elle est accompagnée d'une bande faible à 546 cm^{-1}.

Cette dernière est sans doute liée à une fréquence de répétition de vibration du réseau cristallin.

L'absence de bande à 860 et 930 cm^{-1} distingue $UOBr_2$ des sels d'uranyle.

La bande d'absorption située à 500 cm^{-1}, qui ne se retrouve pas dans les sels d'uranyle, est caractéristique de l'oxybromure $UOBr_2$; elle pourrait cependant être liée à la fréquence propre de vibration du groupe U — O, et cette propriété serait alors commune à des composés similaires : $UOCl_2$ par exemple.

L'oxybromure $UOBr_3$ qui est beaucoup plus hygroscopique que $UOBr_2$, n'a pas pu être étudié avec assez de certitude, les techniques d'isolement n'étant pas suffisamment au point dans ce cas exceptionnel pour empêcher une transformation partielle de ce composé au cours des manipulations.

CHAPITRE V

Spectres de diffraction de rayons X.

Nous avons établi les spectres de diffraction de rayons X des différents bromures et oxybromures d'uranium connus. Notre intention était de les caractériser par cette méthode et de montrer que les nouveaux composés préparés donnaient un spectre différent de celui des composés déjà connus. La comparaison de ces spectres entre eux, et avec ceux des oxydes, permet, sauf dans un cas, l'identification caractéristique de chacun des bromures et oxybromures d'uranium.

Cette étude devait confirmer et étendre les conclusions données par les déterminations de spectres d'absorption. Alors que les dérivés pentavalents et hexavalents ne donnent pas de spectres d'absorption dans le visible on pouvait en effet espérer les caractériser de façon univoque par leur spectre de diffraction X. L'analyse cristallographique permet aussi de mettre en évidence la présence éventuelle d'oxydes dont les spectres d'absorption se limitent à l'infra-rouge.

Seuls étaient connus jusqu'ici les spectres X du bromure UBr_3 (42) et des différents oxydes de l'uranium : UO_2 (43) ; U_3O_8 (44) ; l'oxyde UO_3 employé pour nos préparations était amorphe.

Nous avons utilisé soit le montage Seemann-Bohlin avec anticathode de cuivre et monochromateur de Guinier, soit la méthode Debye-Scherrer avec anticathode de cuivre et filtre de nickel. Les intensités des raies de diffraction obtenues ont été évaluées au densitomètre Vassy.

L'isolement des produits devait être soigneusement assuré en raison de leur extrême sensibilité à la vapeur d'eau atmosphérique : un produit tel que $UOBr_3$ par exemple se transforme en l'espace de quelques secondes. Toutes les manipulations ont donc été faites dans le caisson étanche en atmosphère d'azote sec, les produits pulvérisés étaient introduits dans des capillaires soit placés entre des rondelles de matière plastique (chlorure de polyvinyle) serrées dans le porte-échantillon. Ce

dernier procédé assure une moindre étanchéité mais permet de recourir au système Seeman-Bohlin. Ce montage joint à l'avantage d'une précision supérieure celui qui résulte de l'emploi du monochromateur de Guinier à savoir la suppression du fond continu, avantage appréciable dans le cas des composés de l'uranium qui sont particulièrement absorbants. Nous avons limité généralement l'emploi de la méthode Debye-Scherrer au cas des produits les plus hygroscopiques.

L'introduction en tube capillaire nécessite une technique particulièrement délicate. Nous employons l'appareil décrit figure 4. C'est un

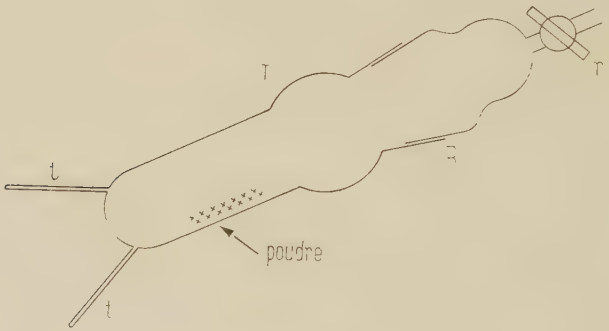

Fig. 4.

tube à essai T muni d'un bouchon rodé R à robinet r ; sur le fond de ce tube, aminci par soufflage, des capillaires t sont étirés et fermés à leur extrémité (diamètre : 4 à 5 dixièmes de millimètre ; épaisseur : 30 à 40 microns) et la poudre à étudier est broyée finement et introduite dans le tube T ; cette manipulation s'effectue aussi dans le caisson étanche. Le remplissage des capillaires se fait sous vide ; ceux-ci sont enfin séparés à la flamme.

Sur la figure 5 sont représentées les distances réticulaires en Å et les intensités relatives des principales raies de diffraction correspondantes, pour les composés : UO_2Br_2, $UOBr_3$, $UOBr_2$, UBr_4. Sur la même figure nous avons donné :

— les principales distances réticulaires, avec les intensités correspondantes, des oxydes UO_2 et U_3O_8 ;

— les distances réticulaires d, sans les intensités relatives, du bromure UBr_3, ces valeurs de d ont été, en effet, calculées à partir des mesures de Zachariasen (42) par application des diagrammes de Hull.

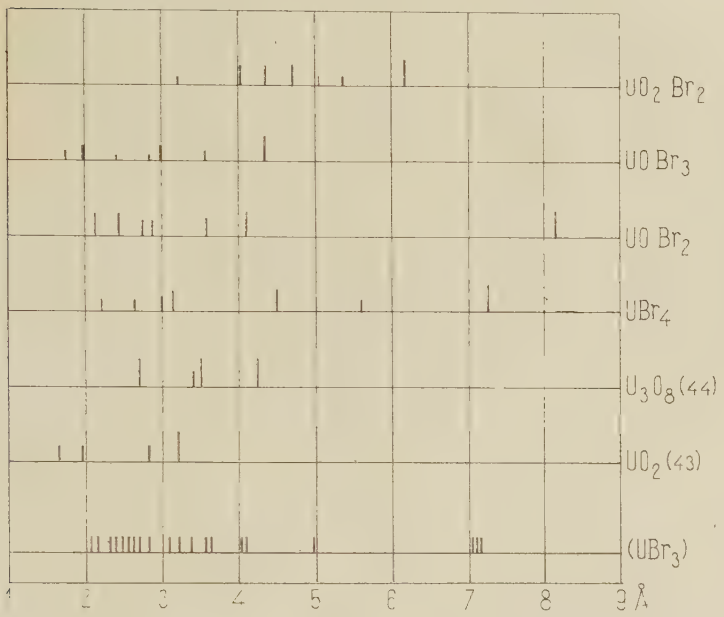

Fig. 5.

TABLEAU VIII ($UOBr_3$)

(Prigent) (*) (D.-S.) (**)	
d (Å)	I p. 100
4,25	100
3,51	20
2,97	50
2,805	20
2,38	20
2,07	
1,971	50
1,89	
1,715	20
1,45	

TABLEAU IX (UO_2Br_2)

(Prigent) (S.-B.)	
d (Å)	I p. 100
6,049	100
5,262	30
4,968	30
4,63	80
4,258	80
3,957	80
3,551	
3,12	30

(*) Le nom propre entre parenthèses indique, par son auteur, la méthode de préparation chimique à laquelle nous avons fait appel.
(**) (S.-B.) : Seemann-Bohlin (D.-S.) : Debye-Scherrer.

Le bromure UBr_5 mal cristallisé donne des bandes trop floues pour en permettre la caractérisation.

La méthode confirme que l'oxybromure $UOBr_3$ est un composé parfaitement défini, son spectre étant absolument distinct de celui des bromures, des oxybromures et des oxydes connus. Le tableau VIII donne pour $UOBr_3$ les distances réticulaires et les intensités relatives correspondantes.

La même conclusion peut être tirée pour UO_2Br_2. L'absence de raies de UO_2 dans le spectre du composé obtenu par notre méthode ($Br_2 + UO_2$) est une indication de pureté particulièrement précieuse et tend à confirmer le rendement élevé de la synthèse.

Le tableau IX donne les distances réticulaires et les intensités relatives de ce composé.

Le spectre de $UOBr_2$ est un spectre d'identification de ce corps ; il

Tableau X ($UOBr_2$)

d (Å) (Prigent) (D.-S.)	d (Å) (Powell) (S.-B.)	I p. 100
	9,6	10
	8,0	100
	5,8	10
	4,88	10
	4,63	10
3,93	4	90
	3,58	10
3,47	3,52	70
	3,38	10
3,25	3,29	40
	3,05	10
2,97	2,99	45
2,80	2,84	45
2,77	2,79	65
2,66	2,71	60
2,59	2,62	40
2,49	2,53	40
2,48	2,46	30
2,43	2,43	10
2,39	2,4	85
2,285	2,29	10
2,23	2,25	10
2,14	2,148	10
2,09	2,083	50
1,99	2,07	85
1,935	1,94	35
1,867	1,875	25
1,785	1,797	50
1,611	1,615	30
1,59	1,59	30
1,572	1,57	30

Tableau XI (UBr_4)

L (*) (cm) (Hermann) (S.-B.)	L (*) (cm) (Prigent) (S.-B.)	d (Å)	I p. 100
	0,72	12,84	30
1,34	1,31	7,12	100
1,7	1,69	5,52	35
	1,94	4,8	30
	2,06	4,5	35
2,14	2,12	4,37	60
2,74	2,71	3,435	10
3,05	3,04	3,08	52
	3,08	3,03	
3,14	3,14	2,97	47
3,32	3,30	2,83	23
	3,40	2,75	10
3,62	3,60	2,59	30
	3,75	2,50	10
	4,0	2,35	10
4,22	4,19	2,247	22
4,32	4,30	2,19	35
4,47	4,44	2,125	
4,55	4,54	2,08	
5,5	5,51	1,735	
	5,68	1,686	
	6,30	1,533	
	6,50	1,49	
	6,60	1,47	

(*) L = distance en centimètres mesurée entre la raie primaire et les raies de diffraction.

prouve que le produit n'est pas un mélange de UO_2 et de UBr_4. Notre méthode de préparation et le procédé à l'oxysulfure donnent des spectres identiques.

Le tableau X donnent les distances réticulaires et les intensités mesurées.

Le spectre du bromure UBr_4 est caractéristique de ce composé. Les deux préparations de UBr_4, selon Hermann et par notre procédé au tétrabromure de carbone, mènent à des spectres absolument semblables quant à la position et les intensités relatives des raies de diffraction, représentées dans le tableau XI par les distances réticulaires correspondantes.

Ainsi se trouvent confirmées nos conclusions relatives à l'oxybromure d'uranium pentavalent qui n'est pas un mixte de composés bromés ou oxybromés de l'uranium de valence 4 et 6.

Les nouvelles méthodes de préparations proposées se trouvent validées en accord avec l'analyse chimique et les spectres d'absorption.

CONCLUSIONS

La préparation des bromures et des oxybromures supérieurs de l'uranium — l'un des buts de ce travail — exigeait la mise en œuvre d'une méthode originale de bromuration de l'oxyde d'uranium hexavalent UO_3. Nous avons eu recours essentiellement au tétrabromure de carbone, à la fois réducteur et bromurant. Il présente l'avantage de permettre l'élimination de l'oxygène sous forme de composés volatils ; sa réactivité en phase liquide le rend d'ailleurs utilisable à température suffisamment basse pour obtenir, malgré leur faible stabilité thermique, des produits purs.

Les composés connus jusqu'ici étaient : UBr_3, UBr_4, $UOBr_2$ et UO_2Br_2, tous difficiles à préparer par suite de leur très grande sensibilité à la vapeur d'eau et de leur extrême réactivité avec l'oxygène.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

1° La préparation à 110° C d'un nouvel oxybromure $UOBr_3$ suivant la réaction :

$$2UO_3 + 4CBr_4 \rightarrow 2UOBr_3 + 4COBr_2 + Br_2.$$

$UOBr_3$ est une poudre noire qui s'altère instantanément sous l'effet de l'air humide.

2° L'obtention à 108° C en tube scellé d'un bromure pentavalent UBr_5 mélangé à des traces du composé UBr_4.

Ce nouveau dérivé est également préparé par action du bromure de carbonyle liquide sur l'oxyde UO_3 en tube scellé à 108° C.

UBr_5, très instable, se décompose dès 95° C sous la pression atmosphérique :

$$2UBr_5 \rightarrow 2UBr_4 + Br_2.$$

L'intérêt de ces composés nouveaux est de compléter la liste des dérivés de l'uranium pentavalent limitée jusqu'ici à UF_5, UCl_5 et peut-être U_2O_5.

3° Le tétrabromure d'uranium UBr_4 préparé précédemment par Hermann (9) par action du brome sur un mélange d'oxyde UO_2 et de carbone à 900° C a été obtenu dès 165° C :

$$UO_3 + 3CBr_4 \rightarrow UBr_4 + 3COBr_2 + Br_2.$$

4° $UOBr_3$ se décompose à 300° C pour donner l'oxybromure $UOBr_2$:

$$2UOBr_3 \rightarrow 2UOBr_2 + Br_2.$$

La seule méthode de préparation de $UOBr_2$ signalée jusqu'ici était celle de J. Powell (13) (bromuration d'un oxysulfure suivie d'une distillation) ; elle est plus compliquée que celle que nous proposons.

5° $UOBr_3$ s'oxyde dès 140° C dans l'oxygène sec pour donner le bromure d'uranyle UO_2Br_2, préparé par J. Powell et R. W. Nottorf (14) grâce à l'action de l'oxygène sur UBr_4.

6° La synthèse de UO_2Br_2 n'avait pu être effectuée par action du brome sur l'oxyde UO_2 à pression ordinaire. En opérant en tube scellé à 215° C, avec le brome liquide, sous une pression de 45 atmosphères, nous aboutissons à un bromure d'uranyle à 95 p. 100.

Pour caractériser tant les composés nouveaux obtenus que les bromures et oxybromures précédemment signalés, il nous a paru utile d'effectuer une détermination systématique de leurs spectres de diffraction de rayons X ainsi que de leurs spectres d'absorption dans le visible et quelquefois dans l'infra-rouge. Il était indispensable, en effet, de prouver que ces composés avaient un caractère défini et n'étaient pas des mélanges comme pouvaient le laisser supposer parfois leur instabilité et leur tendance à la dismutation.

Nous avons donc été amené à établir de nouveaux spectres relatifs aux bromures et oxybromures d'uranium ; en effet, seuls étaient connus le spectre visible du tétrabromure UBr_4 et le spectre X du tribromure UBr_3. Les mesures ont été rendues souvent difficiles en raison de la grande hygroscopicité de nos produits et de la nécessité de préparer les échantillons en atmosphère inerte et rigoureusement sèche.

Les conclusions de l'analyse spectrale confirment et complètent celles de l'analyse chimique. Les principales sont les suivantes :

1° Les composés trivalents et tétravalents donnent des spectres d'absorption dans le visible formés de bandes nombreuses et étroites alors que les dérivés pentavalents — qui ne possèdent qu'un électron sur la sous-couche $5f$ — ne donnent aucun spectre d'absorption. Cette particularité des dérivés pentavalents avait déjà été constatée sur UCl_5 par R. Rohmer, R. Freymann et leurs collaborateurs (8).

2° Les spectres d'absorption ou de diffraction du bromure UBr_4 préparé par Hermann (9) et par nous-même sont identiques, ce qui valide le nouveau mode d'obtention.

Il en est de même pour les spectres de l'oxybromure $UOBr_2$ obtenus à partir du produit de J. Powell (13) et selon notre propre méthode.

Les spectres X, ou les spectres visibles, des dérivés $UOBr_2$, UBr_4 et UO_2, tous dissemblables, montrent que cet oxybromure est un composé défini et non pas un mélange de UO_2 et de UBr_4, sa décomposition ne s'effectuant qu'à 800° C grâce à la volatilité de UBr_4 selon le schéma :

$$2UOBr_2 \rightarrow UBr_4 + UO_2.$$

3° UBr_3 donne un spectre visible spécifique alors que l'oxybromure $UOBr_3$ ne présente aucune bande d'absorption ; ceci le distingue du précédent bromure auquel pouvait faire penser la proximité des formules pondérales.

$UOBr_3$ et UBr_3 ont d'ailleurs des spectres de diffraction X bien distincts.

4° L'absence d'un spectre d'absorption pour le bromure UBr_5 tend à confirmer le caractère pentavalent du dérivé selon les prévisions de l'analyse chimique.

5° Le spectre de diffraction du bromure d'uranyle permet la caractérisation du produit obtenu par synthèse.

6° Le spectre d'absorption infra-rouge de l'oxybromure $UOBr_2$ permet de le distinguer des sels d'uranyle.

En définitive, nous avons préparé et isolé deux nouveaux dérivés de l'uranium pentavalent (dont les composés se bornaient jusqu'ici au fluorure et au chlorure) : $UOBr_3$ et UBr_5, ce dernier par deux méthodes différentes. Une étude spectrale différencie ces deux dérivés des autres combinaisons oxygénées ou bromées de l'uranium dont nous avons établi systématiquement les spectres. De nouvelles préparations de UBr_4, de $UOBr_2$ ainsi que de UO_2Br_2 sont proposées ; l'individualité et la pureté des produits obtenus sont caractérisées par leurs spectres X et leurs spectres d'absorption dans le visible et l'infra-rouge.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. A. Webster. — Report CK-873, 20 août 1943.
(2) W. Biltz et H. Muller. — *Z. anorg. Chem.*, 1927, **163**, 295.
(3) R. Rohmer et J. Prigent. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 665.
(4) J. J. Katz et E. Rabinowitch. — *The chemistry of uranium*, part. I, N.N.E.S., Div. VIII, 1951, **5**.
(5) G. Alibegoff, 1886, **233**, 119.

(6) R. W. Nottorf et J. Powell. — Report CC-1524, 10 mars 1944.
(7) A. S. Newton, D. Johnson, A. Kant et R. W. Powell. — Report CC-705, 7 juin 1943.
(8) R. Rohmer, Mme R. Freymann, R. Freymann, Mlle A. Chevet et P. Hamon. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **143**, 609.
(9) H. Hermann. — *Thèse.* Université de Göttingen, 1861.
(10) O. Hönigschmid. — *Monatsh.*, 1915, **36**, 51.
(11) A. Colani. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1907 [8], **12**, 59.
(12) R. W. Nottorf et J. Powell. — Report CC-1781, 10 août 1944.
(13) J. Powell. — Report CC-1778, 18 août 1944.
(14) J. Powell et R. W. Nottorf. — Report CC-1500, 17 juin 1944.
(15) A. von Unruh. — Université de Rostock, 1909.
(16) T. Fairley. — *Chem. News*, 1890, **62**, 227.
(17) W. Biltz et H. Muller. — *Z. anorg. Chem.*, 1927, **163**, 295.
(18) P. Lebeau. — *C. R.*, 1922, **174**, 388.
(19) Auger. — *Bull. Soc. Chim.*, 1913, **13**, 109.
(20) R. W. Nottorf. — Report CC-1778, 18 août 1944.
(21) J. Prigent. — *C. R.*, 1953, **236**, 710.
(22) N. W. Gregory. — Report RL-4.6.940, 13 décembre 1945.
(23) J. Prigent. — *C. R.*, 1954, **238**, 102.
(24) J. Prigent. — *C. R.*, 1954, **239**, 424.
(25) von Bartal. — *Liebigs Ann.*, 1906, **345**, 244.
(26) E. Peligot. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1842 [3], **5**, 36.
(27) J. Prigent et F. Naveau. — *Bull. Soc. Chim.*, 1956, **4**, 561.
(28) F. Ephraïm et M. Mezener. — *Helv. Chim. Acta*, 1933, **16**, 1257.
(29) R. Rohmer, Mme R. Freymann, R. Freymann, Mlle Chevet et P. Hamon. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **143**, 603.
(30) G. T. Seaborg et J. J. Katz. — *The actinide elements.* N.N.E.S., Div. IV, 1954, **14** A.
(31) M. Yost, H. Russel Jr. et S. Garner. — *The rare-earth elements.* John Wiley et Sons, editors, New York, 1947.
(32) C. K. Jørgensen. — *Journal of inorganic and nuclear chemistry*, 1955, **1**, nos 4-5, 301.
(33) S. Kato. — *S. Scient. Paper, Inst. Phys. Chem. Res.*, 1930, **13**, 49.
(34) Becquerel. — *C. R.*, 1885, **101**, 1252.
(35) K. A. Kraus, F. Nelson et G. L. Johnson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2510.
(36) G. H. Dieke et A. B. F. Duncan. — *Spectroscopic properties of uranium compounds.* N.N.E.S., Div. III, 1949, **2**.
(37) D. M. Gruen et M. Fred. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3850.
(38) M. Sancier et S. Freed. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 349.
(39) G. K. T. Conn et C. K. Wu. — *Trans. Farad. Soc.*, 1938, **34**, 1483.
(40) J. Lecomte et R. Freymann. — *Bull. Soc. Chim.*, 1941, **8**, 622.
(41) F. Naveau. — Diplôme d'Études Supérieures, Faculté des Sciences de l'Université de Rennes, janvier 1956.
(42) W. H. Zachariasen. — *Acta Cryst.*, 1948, **1**, 265.
(43) M. Hering et P. Perio. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **19**, 351.
(44) W. H. Zachariasen. — Report N-1973, 1945.

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1960, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3379. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4025. — 1-1960.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Spectres d'absorption des ions et composés des Lanthanides

Vu et approuvé :

Rennes, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. POISSON.

Vu :

Le Président de la Thèse,

A. CHRÉTIEN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Rennes,

P. HENRY.

J. FRIGENT